

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METİLEN MAVİSİNİN MAGNETİK AKTİF KARBON İLE  
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zeynep AYDEMİR**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Anorganik Bilim Dalı**

**TEMMUZ 2023**



**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METİLEN MAVİSİNİN MAGNETİK AKTİF KARBON İLE  
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zeynep AYDEMİR**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Anorganik Bilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ**

**TEMMUZ 2023**



Zeynep AYDEMİR tarafından hazırlanan “METİLEN MAVİSİNİN MAGNETİK AKTİF KARBON İLE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 17.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Bilim Dalı’nda (varsa) Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

### Tez Jürisi

|                       |                                                                                      |       |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Jüri Başkanı :</b> | <b>Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ</b> (Danışman)<br>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi | ..... |
| <b>Jüri Üyesi :</b>   | <b>Prof. Dr. Gülnur ARABACI</b><br>Sakarya Üniversitesi                              | ..... |
| <b>Jüri Üyesi :</b>   | <b>Doç.Dr. Asude ATEŞ</b><br>Sakarya Üniversitesi                                    | ..... |



## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “METİLEN MAVİSİNİN MAGNETİK AKTİF KARBON İLE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(...../...../20.....).

(imza)

Zeynep AYDEMİR





***Aileme***



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen, titizlikle beni yönlendiren ve beni her konuda cesaretlendiren ve gösterdiği sabır ve ilgisinden yararlandığım değerli danışman hocam Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Labaratuvar çalışmalarım sırasında gösterdiği yardımlarını esirgemeyen Yük. Kim. Samet BALYA'ya teşekkür ederim.

Bu süreçte karşılaştığım her zorlukta anlayış gösteren, her türlü teşvik ve fedakarlıktan kaçınmamış, eğitimime verdiği destek ve verdikleri güçle kendimi maddi ve manevi her zaman yanımda hissettiğim çok kıymetli babam Kasım AYDEMİR, annem Elmas AYDEMİR, ablam Canan AYDEMİR ve kardeşlerim İbrahim AYDEMİR ve M. Ali AYDEMİR'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans te sürecimde yanımda olan ve bana destek veren arkadaşlarım Özlem SÖZEN, Şemsinur GÜLBAHAR, Esra TURAN ve Esra GENÇ'e ve değerli ailelerine teşekkür ederim.

Zeynep AYDEMİR



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ .....                        | v         |
| TEŞEKKÜR .....                                                           | ix        |
| İÇİNDEKİLER .....                                                        | xi        |
| KISALTMALAR .....                                                        | xiii      |
| SİMGELER .....                                                           | xv        |
| TABLO LİSTESİ .....                                                      | xvii      |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                                                      | xix       |
| ÖZET .....                                                               | xxi       |
| SUMMARY .....                                                            | xxiii     |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                                    | <b>1</b>  |
| <b>2. AKTİF KARBONUN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI .....</b>          | <b>5</b>  |
| 2.1. Aktif Karbon .....                                                  | 5         |
| 2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi .....                                      | 5         |
| 2.3. Aktif Karbonun Molekül ve Kristal Yapısı .....                      | 6         |
| 2.4. Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı .....                                | 7         |
| 2.5. Aktif Karbonun Üretiminde Kullanılan Hammaddeler .....              | 8         |
| 2.6. Aktif Karbonun Üretimi .....                                        | 9         |
| 2.6.1. Fiziksel aktivasyon .....                                         | 11        |
| 2.6.2. Kimyasal aktivasyon .....                                         | 12        |
| 2.7. Aktif Karbonun Gözenek Yapısı .....                                 | 13        |
| 2.8. Aktif Karbon Türleri .....                                          | 15        |
| 2.8.1. Toz aktif karbonlar .....                                         | 16        |
| 2.8.2. Granül aktif karbonlar .....                                      | 16        |
| 2.8.3. Pellet aktif karbonlar .....                                      | 16        |
| 2.9. Aktif Karbonun Kullanım Alanları .....                              | 17        |
| 2.10. Manyetik Kompozit Malzemelerin Adsorpsiyondaki Önemi .....         | 18        |
| <b>3. BOYAR MADDE .....</b>                                              | <b>21</b> |
| 3.1. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri .....                            | 21        |
| 3.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....                            | 22        |
| 3.2.1. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması ..... | 22        |
| 3.2.2. Boyarmaddelerinin çözünürlüğüne göre sınıflandırılması .....      | 22        |
| 3.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması .....  | 22        |
| 3.3. Boyar Madde Arıtım Yöntemleri .....                                 | 23        |
| 3.4. Deneyde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri .....                 | 24        |
| 3.4.1. Metilen mavisi .....                                              | 24        |
| 3.5. Adsorpsiyon .....                                                   | 25        |
| 3.6. Adsorpsiyon Çeşitleri .....                                         | 26        |
| 3.6.1. Fiziksel adsorpsiyon .....                                        | 26        |
| 3.6.2. Kimyasal adsorpsiyon .....                                        | 27        |
| 3.7. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler .....                           | 27        |
| 3.7.1. pH .....                                                          | 27        |

|                                                                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.7.2. Adsorbatın çözünürlüğü .....                                                                                          | 28        |
| 3.7.3. Adsorbanın yüzey alanı ve adsorbe edilen madde miktarı.....                                                           | 28        |
| 3.7.4. Ortam sıcaklığının etkisi .....                                                                                       | 28        |
| 3.7.5. Karıştırma hızı.....                                                                                                  | 29        |
| 3.7.6. Temas süresi.....                                                                                                     | 29        |
| 3.7.7. Adsorbentın konsantrasyonu .....                                                                                      | 29        |
| 3.7.8. Adsorpsiyon verimi .....                                                                                              | 29        |
| 3.8. Adsorpsiyon İzotermi.....                                                                                               | 29        |
| 3.8.1. Langmuir izotermi.....                                                                                                | 30        |
| 3.8.2. Freundlich izotermi .....                                                                                             | 31        |
| 3.8.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi .....                                                               | 31        |
| 3.9. Adsorpsiyon Kinetiği.....                                                                                               | 32        |
| 3.10. Adsorpsiyon Termodinamiği.....                                                                                         | 33        |
| 3.11. Desorpsiyon.....                                                                                                       | 34        |
| <b>4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....</b>                                                                                            | <b>35</b> |
| <b>5. MATERYAL VE METOD.....</b>                                                                                             | <b>39</b> |
| 5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....                                                                                     | 39        |
| 5.2. Kullanılan Cihazlar.....                                                                                                | 39        |
| 5.3. Aktif Karbon ile Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK'nin Hazırlanması .....                                              | 40        |
| 5.4. Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Çözeltilerinin Hazırlanması.....                                                        | 40        |
| 5.5. Karakterizasyon .....                                                                                                   | 40        |
| 5.6. Adsorpsiyon Çalışmaları .....                                                                                           | 41        |
| 5.7. Geri Kazanım Çalışmaları .....                                                                                          | 42        |
| <b>6. SONUÇLAR .....</b>                                                                                                     | <b>43</b> |
| 6.1. 6.1. Karakterizasyon Sonuçları.....                                                                                     | 43        |
| 6.2. pH ve Adsorban Dozajının MM'nin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK Üzerine Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkileri ..... | 46        |
| 6.3. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi .....                                                         | 48        |
| 6.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....                                                                                               | 49        |
| 6.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....                                                                                          | 51        |
| 6.6. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri .....                                                                                     | 53        |
| 6.7. Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi .....                                                                   | 55        |
| 6.8. Adsorban Doz Etkisinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi.....                                                        | 55        |
| 6.9. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK Adsorban ile Adsorbe Edilen MM Rejenerasyonu .....                                   | 56        |
| <b>7. BÖLÜM TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....</b>                                                                                   | <b>59</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                                                                        | <b>61</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                                        | <b>77</b> |

## KISALTMALAR

|                              |                                             |
|------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>MM</b>                    | : Metilen Mavisi                            |
| <b>MB</b>                    | : Methylene Blue                            |
| <b>AK</b>                    | : Aktif Karbon                              |
| <b>M</b>                     | : Molarite                                  |
| <b>FTIR</b>                  | : Fourier transform infrared spektroskopisi |
| <b>SEM</b>                   | : Taramalı Elektron Mikroskopu              |
| <b>XRD</b>                   | : X- Işınları Difraktometresi               |
| <b>kJ/mol</b>                | : Kilojoule bölü mol                        |
| <b>g/mol</b>                 | : Gram bölü mol                             |
| <b>mg/L</b>                  | : Miligram bölü litre                       |
| <b>ppm</b>                   | : Milyonda bir kısım                        |
| <b>pH</b>                    | : Potansiyel Hidrojen                       |
| <b>dk</b>                    | : Dakika                                    |
| <b>K</b>                     | : Kelvin                                    |
| <b>mg/g</b>                  | : Miligram bölü gram                        |
| <b>L</b>                     | : Litre                                     |
| <b>Nm</b>                    | : Nanometre                                 |
| <b>ml</b>                    | : Mililitre                                 |
| <b>g</b>                     | : Gram                                      |
| <b>cm</b>                    | : Santimetre                                |
| <b><math>\Delta H</math></b> | : Entalpi                                   |
| <b><math>\Delta G</math></b> | : Gibbs Serbest Enerjisi                    |



## SİMGELER

|                                      |                      |
|--------------------------------------|----------------------|
| <b>NaOH</b>                          | : Sodyum Hidroksit   |
| <b>HCl</b>                           | : Hidroklorik Asit   |
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>   | : Manyetit           |
| <b>γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | : Maghemit           |
| <b>α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | : Hematit            |
| <b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>   | : Fosforik Asit      |
| <b>CO</b>                            | : Karbon monoksit    |
| <b>CO<sub>2</sub></b>                | : Karbon dioksit     |
| <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>   | : Sülfürik Asit      |
| <b>ZnCl<sub>2</sub></b>              | : Çinko Klorür       |
| <b>KOH</b>                           | : Potasyum Hidroksit |
| <b>N<sub>2</sub></b>                 | : Azot gazı          |
| <b>°C</b>                            | : Santigrat derece   |
| <b>%</b>                             | : Yüzde              |



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b> Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları [52, 89].                                                    | 17 |
| <b>Tablo 2.2.</b> Aktif karbonun gaz fazı uygulamaları [52, 89].                                                    | 18 |
| <b>Tablo 3.1.</b> Metilen Mavisi Özellikleri [111].                                                                 | 24 |
| <b>Tablo 3.2.</b> $R_L$ sabiti değerleri ve izoterm tipleri.                                                        | 31 |
| <b>Tablo 6.1.</b> AK ve $Fe_3O_4$ -AK' un dokusal özellikleri.                                                      | 46 |
| <b>Tablo 6.2.</b> Yalancı 1. ve 2. dereceden kinetik modellere göre belirlenen kinetik sonuçlar                     | 51 |
| <b>Tablo 6.3.</b> $Fe_3O_4$ -AK üzerinde MM boya adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.                       | 52 |
| <b>Tablo 6.4.</b> Langmuir ve Freundlich İzotermi Denklemleri Parametreleri.                                        | 55 |
| <b>Tablo 6.5.</b> Literatürde bildirilen farklı adsorban türlerinin MM adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması. | 58 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Grafitin(a) ve aktif karbonun(b) iç yapısı [50].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 7  |
| Şekil 2.2. Aktif karbonun üretim şeması [61].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 10 |
| Şekil 2.3. Fiziksel aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması [67].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 11 |
| Şekil 2.4. Kimyasal aktivasyon akış şeması [70].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 12 |
| Şekil 2.5. Aktif karbonun gözenek yapısı [77].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 14 |
| Şekil 2.6. Tipik aktif karbonun gözenek yapısı [48]. (Bandsoz, 2006).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 15 |
| Şekil 2.7. Toz aktif karbon (1), granül aktif karbon(2), pellet aktif karbon(3) [52].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 16 |
| Şekil 3.1. Boyar madde giderim yöntemleri.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 23 |
| Şekil 3.2. Metilen Mavis Moleküler Yapısı [109].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 24 |
| Şekil 3.3. Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki ilişki [120].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 25 |
| Şekil 3.4. Adsorpsiyonda tabaka oluşumu.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 26 |
| Şekil 3.5. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri [156].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 34 |
| Şekil 5.1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı [127].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 39 |
| Şekil 5.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK hazırlanma şeması.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 40 |
| Şekil 6.1. SEM sonuçları a) AK b) Adsorpsiyon öncesi Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK c) Adsorpsiyon sonrası Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK.                                                                                                                                                                                                                                                        | 43 |
| Şekil 6.2. FTIR sonuçları a) AK b) MM adsorpsiyon öncesi Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK c) MM adsorpsiyon sonrası Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK.                                                                                                                                                                                                                                                 | 44 |
| Şekil 6.3. XRD sonuçları a) AK b) MM adsorpsiyon öncesi Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK c) MM adsorpsiyon sonrası Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK.                                                                                                                                                                                                                                                  | 45 |
| Şekil 6.4. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK 'un PHPzc'si.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 47 |
| Şekil 6.5. Metilen Mavisinin adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi (MM başlangıç konsantrasyonu: 50-150 mg/L, Sıcaklık: 298 K, Temas süresi: 60 dakika, Adsorban dozu: 0,1 g/L).                                                                                                                                                                                                                              | 48 |
| Şekil 6.6. Karıştırma süresinin MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi (MM konsantrasyonu: 50-150 mg/L, Sıcaklık: 298 K, Adsorban dozajı: 0,1 g/L).                                                                                                                                                                                                                                                            | 49 |
| Şekil 6.7. (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK kompozit üzerinde MM adsorpsiyonu için elde edilen yalancı 1. derece kinetik modelleme sonuçları (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK kompozit üzerinde MM adsorpsiyonu için elde edilen yalancı 2. derece kinetik modelleme sonuçları (Başlangıç MM konsantrasyonu: 100 mg/ L <sup>-1</sup> , adsorban dozu: 0.1g L <sup>-1</sup> , sıcaklık: 298K). | 50 |
| Şekil 6.8. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK üzerinde MM boya adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği (adsorban dozu 0,1 g L <sup>-1</sup> , pH 7 çözelti hacmi 100 mL ve çalkalama hızı 250 ppm).                                                                                                                                                                                                          | 52 |
| Şekil 6.9. Metilen mavisinin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK üzerine adsorpsiyonu için elde edilen a) Langmuir ve b) Freundlich izoterm grafikleri (pH:7, Sıcaklık: 298-318 K, Adsorban dozu: 0,1 g/L).                                                                                                                                                                                                | 54 |
| Şekil 6.10. Metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 55 |
| Şekil 6.11. Metilen mavisini uzaklaştırma verimine adsorban doz etkisi (sıcaklık: 298 K ve pH: 7).                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 56 |

**Şekil 6.12.** Sekiz adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü için yeniden kullanılabilirlik verimi (%) (298 K, adsorban dozu: 0,10 g 0,1 L<sup>-1</sup>, pH: 7)..... 57



## METİLEN MAVİSİNİN MAGNETİK AKTİF KARBON İLE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

### ÖZET

Bu çalışma da mısır koçanından elde edilmiş aktif karbon  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ile modifiye edilerek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -AK adsorbanı elde edildi. Öncelikle elde edilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -AK adsorbanın yapısını spesifik yüzey alanı (BET), Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDX) ile Taramalı Elektron Mikroskobu ve Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) gibi analiz teknikleri ile karakterize edildi.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -AK adsorbanı karakterize edildiğın de sonuç olarak, partikül boyutunun küçük , yüzey alanın büyük ve gözenekliliğē sahip adsorban olduğı görölmüşür. Metilen mavisi (MM) boyar maddesinin giderimin de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -AK adsorbanı kullanılmıştır. Uygulanan deneysel çalışma da karıştırma hızı, temas süresi, adsorban dozu, başlangıç konsantrasyonu ve pH gibi çeşitli adsorban parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Metilen mavisi (MM) boyar maddesinin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -AK adsorban sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması üzerinde denge, termodinamik ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Çalışma da incelenen parametreleri arasında ilk olarak çözelti pH'ı (2,0-9,0), adsorban miktarı (0,05-0,5 g L<sup>-1</sup>) aralıkların da, sıcaklık (298-318 K) değēlerin de, temas süresi (5-180 dk) ve konsantrasyon (50-500 mg/L<sup>-1</sup>) yer alır. Deneysel çalışmalar sonucun da en iyi verimin pH 7,0 olduğı görölmüşür. Temas süresi incelendiğın de 30 dk ya kadar arttığı ve daha sonra sabitlendiğı görölmüşür. Kinetik modeller incelendiğın de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -AK veriminin yalancı ikinci dereceden tepkimeye uygun olduğı görölmüşür. Termodinamik olarak incelendiğın de ise ekzotermik olduğı görölmüşür.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -AK adsorbanının Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi 312,8 mg /g<sup>-1</sup> idi. Yeniden kullanılabilirlik performansı çevre temizliğı için önemli kriterlerden biridir. Adsorpsiyon çalışması sekiz döngüden oluşmaktadır. İlk dört döngü sırasında adsorpsiyon etkinliğinde sadece yaklaşık %15 azalma meydana geldi ve desorpsiyon etkinliğı neredeyse sabit olmasına rağmen, 8. döngüden sonra yaklaşık %27'ye ulaştı. Ürettiğimiz adsorbenttin kapasitesindeki azalma, çevrim işlemi sırasında adsorpsiyon bölgelerinin kısmen devre dışı kalmasından kaynaklanıyor olabilir. . Bu amacın doğruluğı ve tutarlılığı yüksek olan bu işlemler için minimum maliyet ve emekle sonuç alınması açısından literatüre farklı bir bakış açısı sağlayacağına inanıyoruz.

Sonuç olarak, geliştirilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -AK adsorbentinin MM'nin sulu ortamdan uzaklaştırılması sırasında pozitif bir yeniden kullanım performansı sergilediğı açıkça görölmektedir.



## INVESTIGATION OF ADSORPTION OF METHYLENE BLUE WITH MAGNETIC ACTIVATED CARBON

### SUMMARY

Colored wastewater containing dyes has a complex chemical structure. For this reason, direct discharge into the receiving environment without treatment can have harmful effects on the environment. For this reason, such effluents with high dye content must be treated with appropriate methods and discharged into the receiving environment. Color removal can be achieved by the adsorption process, which is one of the traditional treatment methods.

Recently, iron-fortified AC has been used as an alternative to other AC fortification methods because of its benefits. Magnetization is one of the modal methods used to combine AC and iron oxide to synthesize a recoverable magnetic AC adsorbent for water/soil treatment purposes. Magnetic AC can be separated from the environment using magnets and external magnetic fields. In this study,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AC adsorbent was obtained by modifying activated carbon with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . AC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtained using the co-precipitation method was synthesized using a mixture of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  and activated carbon. To synthesize AC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 7.8 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was weighed, and 100 mL of deionized water was added to it. A few drops of concentrated  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  were added to prevent precipitation, then fish were thrown into it and placed on a magnetic stirrer, and 3.9 g of it was added. It was heated by adding  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . At  $70^\circ\text{C}$ , 3.3 g of AC and 100 mL of  $5\text{ mol L}^{-1}$  NaOH were added rapidly. After stirring for 120 min at  $80^\circ\text{C}$ , this black mixture brought to room temperature was collected with the help of a magnet. The obtained magnetic adsorbent was washed with distilled deionized water and filtered with blue band filter paper. After washing with distilled water and ethanol first, it was dried in an oven at  $60^\circ\text{C}$ .

The structure of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AC adsorbent used was determined using the specific surface area (BET), Energy Dissipative X-ray Spectroscopy (SEM-EDX) and Scanning Electron Microscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis data. The surface morphologies of the samples were made using JEOL-JSM-6060LV Scanning Electron Microscopy (SEM). Multi-point Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), pore size (nm), micropore and Meso-macropore volumes ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) using surface and pore characterization device (Micromeritics ASAP 2020) (SBET) analysis was determined by the nitrogen ( $\text{N}_2$ ) gas adsorption technique in a liquid nitrogen environment at 77 K. Before the BET analysis, the temperature in the degassing treatment applied to the sample was  $300^\circ\text{C}$  and the time was 360 min.

XRD test was performed to determine whether the AC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  surface was crystalline or amorphous before and after AC adsorption. However, after AC is converted to AC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , the amorphous nature of crude AC is minimized. Two broad peaks are observed in the AC XRD model at  $2\theta = 25^\circ$  and  $2\theta = 43^\circ$ . When the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AC adsorbent was characterized, it was found to be a tubular adsorbent with small coil size, large surface area.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AC adsorbent is used for methylene blue (MB) dyestuff removal. For the experimental study, firstly, 1000 mg/L stock MB solution was

prepared. Findings of mean pore diameter indicate the porous nature of AC and AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2.0 nm < pore size range < 50 nm). This result explains that the increase in the pore diameter is due to the AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorption capacity.

In allen experimentellen Studien wurde reines Wasser verwendet. Die Chemikalien, NaOH, HCl, Methylene Blue (MB) (M.F.=C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, M.W.=319.86 g/mol), Ethanol, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, und FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O mit analytischer Qualität wurden von Merck (Merck Co. Darmstadt, Germany) gekauft. Alle Chemikalien, die in der Studie verwendet wurden, sind von analytischer Qualität und kein weiterer Reinigungsprozess wurde durchgeführt.

The prepared MB stock solution was diluted with distilled water and calibration solutions were prepared at concentrations of 1, 2, 3, 4, 5, 10 mg/L. The dyestuff solutions to be used in the experiment were prepared as 50, 100, 150, 200 mg/L. Application treatments also eliminate the effects of various adsorbent parameters such as mixing speed, contact time, adsorbent dose, initial finishes and pH. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies were carried out on the removal of methylene blue (MB) dyestuff from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC adsorbent aqueous solutions. Adsorption experiments were carried out in batch bath system. An MB stock solution was prepared at a concentration of 1000 mg/L<sup>-1</sup>. Standard solutions (1-5 mg/L<sup>-1</sup>) and working solutions (50-500 mg/L<sup>-1</sup>) were prepared by diluting the stock solutions with deionized water (chemical strength: 18 MΩ cm<sup>-1</sup>). 0.1 M NaOH or 0.1 M HCl solutions were used for pH adjustment of MB solutions. After adsorption, the MB concentration in the solution was measured in triplicate with a spectrophotometer (Shimadzu UV-Vis 1240) at a wavelength of 665 nm. In experimental studies, contact time (5-150 min), initial MB concentration (50-500 mg/L<sup>-1</sup>), adsorbent dose (0.05-0.5 g/L<sup>-1</sup>), initial pH values (2-9), temperature (298-318 K), contact time (5-180 min) were measured and optimum values were determined. The experimental performance result is that the best yield is pH 7.0. When the contact time was examined, it was noted that it stabilized after 30 minutes. Our study used pseudo-first- and pseudo-second-order models to understand the kinetics behind MB subtraction and to analyze kinetic data. The experiment was carried out in a 250 mL bottle by incorporating a mass of 0.1 g L<sup>-1</sup> of AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in 100 mL of the aqueous solution of MB with an initial concentration of 100 mg L<sup>-1</sup>. The pH was adjusted to 7.0 with constant stirring of the sample at 500 rpm and room temperature (25 ± 2 °C). To determine the effect of contact time on adsorption, AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0.1 g) samples were made with 100 mL MB 100 mg L<sup>-1</sup> solution.

In this study, using 0.1 g L<sup>-1</sup> AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> activated carbon and 100 mL different initial MB concentrations (50-500 mg L<sup>-1</sup>), isotherms should be used by revealing the relationship between the equilibrium concentrations reached and the amount of adsorbed substance per unit adsorbent. Modeling was done using Langmuir and Freundlich isotherm model to show the relationship between MB amounts per adsorbent unit.

When the kinetic models are examined, the pseudo-second properties of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC flow are suitable for the reaction. When examined thermodynamically, it was found to be exothermic. The maximum adsorption capacity of Langmuir's Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC adsorbent was 312.8 mg/g<sup>-1</sup>. Thermodynamic parameters show that the adsorption process is endothermic in nature and is a spontaneous adsorption process.

Reusability performance is one of the important criteria for environmental cleanliness. In the desorption process, a study was carried out for two different solvents, NaOH and HCl, at five different temperatures. 0.1 g of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC was adsorbed and shaken separately into 100 mL of 0.1-0.5 M NaOH and 0.1-0.5 M solutions at 298 K depth

and 150 ppm playing speed for 60 minutes. MB desorption efficiency was investigated using four different concentrated eluents: 0.1 M NaOH, 0.2 M NaOH, 0.1 M HCl, and 0.2 M HCl. Desorption efficiency was determined as 73.42%, 78.7%, 89.16, %, and 98.56%, respectively. As can be seen from these results, the maximum desorption efficiency was achieved by using 0.2 M HCl solution and therefore was selected as the optimum eluent. Reusability performance is one of the important criteria for cleaning processes. For the 0.2 M HCl eluent, the adsorption-desorption process was followed and checked. Considering this important feature, an eight-cycle adsorption/desorption process was performed to determine the reuse performance of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC adsorbent for the removal of MB from the aquatic environment. The adsorption study consists of eight four. Only about 15% reduction in adsorption efficiency occurred during the first four cycles and although the desorption efficiency was almost constant, it reached about 27% after the 8th cycle. The decrease in the capacity of the adsorbent we produced may be due to the partial deactivation of the adsorption sites during the cycling process. As a result, it is clearly seen that the developed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -AC adsorbent exhibits a positive reuse performance during the removal of MB from the aqueous medium. An AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbent has been effectively employed to remove MB cationic dye from aqueous solutions. SEM/EDS, FTIR, and XRD results showed that the composite was successfully prepared. Adsorption experiments showed that the pseudo-second-order model provided the best description of the kinetic uptake properties, while the adsorption results at equilibrium were explained by the Langmuir model, where the maximum adsorption capacity ( $q_{max}$ ) was 277.7 mg g<sup>-1</sup>. Thermodynamic parameters show that the adsorption process is endothermic in nature and is a spontaneous adsorption process.

The desorption process is the reverse of the adsorption process. In other words, it is the situation where the particles adhering to the adsorbent surface are replaced by another substance that can be adsorbed more strongly than themselves on the solid surface and pass from the solid phase to the liquid phase or gas phase. In terms of the parameters examined experimentally, the effect on each expenditure and adsorption percentages was evaluated. Removing the methylene blue of the modified activated carbon from the water also remains efficient. It is believed that the literature will provide a different perspective in terms of obtaining results with minimum cost and effort for these processes, which have high limitations and limitations of this purpose. According to these results, it can be concluded that the prepared AC and AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>adsorbent materials have a good potential for effective removal of MB from aqueous solution due to some advantageous properties such as high surface area and porosity, natural resource requirement and low cost.



## 1. GİRİŞ

Son yıllarda sanayileşmenin yoğun şekilde artması ile birlikte endüstriyel tesislerden çevreye doğrudan veya dolaylı olarak salınan kimyasal kirleticiler su sistemlerini kötü şekilde etkileyebilmektedir [1-3]. Boyalar ve pigmentler, deri, gıda işleme, tekstil, boyama, kozmetik, kağıt ve boya üretimi gibi çeşitli endüstrilerden gelen gerçek atıklarda yaygın olarak bulunan tehlikeli kirletici maddelerdir [4, 5]. Bu tür kimyasallar çoğu zaman çevreye arıtılmadan doğrudan verilmektedir

Hızla büyüyen modern tekstil, halı, kağıt ve matbaa endüstrileri, arıtılmamış atık sularını doğrudan su kaynaklarına bırakıyor. Renklendiriciler hem suda yaşayan organizmalar hem de insanlar için doğaları gereği mutajenik ve kanserojendir. Bu boyaların zayıf bozunabilirliğinin arkasındaki ana neden, karmaşık kimyasal yapıları, de lokalize elektronları ve çok sayıda fonksiyonel grupla birlikte aromatik halkaların varlığıdır [6-8]. Bu atık suların kaynaklarından biri olan tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler alıcı ortamdaki ışık geçirgenliğinin azaltılması ve bundan dolayı bu ortamdaki bitkilerin fotosentez hızı ve dolayısıyla da oksijen üretiminde azalmaya yol açar. Ayrıca boyar maddeler yapılarındaki metal iyonları ve klorürlerden dolayı suda belirli konsantrasyonların üzerinde canlılar üzerinde de toksik etkileri vardır. Bu nedenle zararlı etkilerinden dolayı tekstil endüstrisinin atık sularının arıtım yapılmadan çevreye verilmemesi gerekir. Bilinçsiz bir şekilde çevreye verilen boyar maddeler çevre sağlığı için son derece tehlike oluşturmaktadır [9].

Her sene Dünya’ da miktarı 100 tona yakın ve 10.000 farklı türde boya ve pigment üretilmekte ve bunların %1-15'inin arıtılmamış deşarj atıkları olarak doğaya bırakıldığı düşünülmektedir [10] ve büyük miktarlarda renkli boya maddesi ve pigmentlerin tahliyesi gerçek bir çevresel tehdit oluşturmaktadır [11, 12].

Çevreye zarar vermekte olan boyar maddelerden biri de ( $C_{16}H_{18}CN_3S \cdot 3H_2O$ ) (3,7bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) formülü ile gösterilen ve metilen mavisi olarak isimlendirilen boyar maddedir [13, 14]. Metilen mavisi (MM), tekstil endüstrisinde en çok kullanılan boyarmadde olan katyonik boyar madde olarak genellikle toksik ve kanserojen etkilere sahiptir [15].

Bu tür maddelerle temas meydana geldiğinde kansere, mutasyona ve dermatolojik hastalıklara neden olabilirler [16]. Bundan dolayı endüstriyel atıkların içerdiği boyarmadde kirleticileri istenmeyen durumlar oluşturabilir. Ayrıca diğer canlılar için ciddi tehdit oluşturabilmektedir. Buna benzer kirleticilerin uzaklaştırılması canlıların ve çevrenin sağlığını için büyük bir öneme sahiptir. Bu tür kirleticilerin arıtılması ve uzaklaştırılması amacıyla kullanılan birçok yöntem vardır. Bazıları adsorpsiyon, ışınlama, membran işlemleri oksidasyon, ozonlama, iyon değişimi, elektrokoagülasyon ve pıhtılaşma-flokülasyon gibi kimyasal işlemleri içeren ve birkaç biyolojik yöntemdir [17]. Yüksek maliyet, yüksek enerji ve tehlikeli olması nedeniyle araştırmacılar bu kirleticilerin giderilmesi için tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonları kullanmışlardır [18].

Aktif karbonlar boyar maddelerin uzaklaştırılmasında en sık kullanılan adsorbanlardan biridir. Fakat düşük yüzey alanı, uygunsuz yeniden kullanım olanakları nedeniyle ticari aktif karbonlar, çeşitli tarımsal atıklar tarafından üretilmektedir. Aktif karbonlar yüksek karbon içeriği üzerine uygulanan karbonizasyon aktivasyon işlemleri sonucunda oluşan, büyük yüzey alanına, yüksek yüzey reaktivitesine, büyük gözenek değerine ve uygun gözenek dağılımına sahip malzemelerdir [19]. Arıtma, klor azaltma, toksisite azaltma, ayırma ve geri kazanabilir malzemelerin konsantrasyonu gibi bir dizi özel uygulamada kullanılabilen çeşitli mühendislik yüzey gruplarına sahiptirler [20-22].

Boyar maddelerin uzaklaştırılmasında aktif karbonların kullanılmasının yanı sıra, aktif karbonlu nano yapılı metaller, sulu çözeltilerden organik kontaminasyonların uzaklaştırılması için yeniden kullanılabilirlik ve yüksek yüzey alanı nedeniyle modifiye edilebilir [23]. Katı yüzeyi bir yüzey aktif madde ile kaplamış olan organik kirleticilerin uzaklaştırılması için çeşitli uygulamalar vardır. Doğal adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini kimyasal modifikasyonla arttırmak için adsorban yüzeylere metal oksitler eklenmektedir [24]. Son yıllarda aktif karbon zenginleştirme yöntemlerine alternatif olarak demirle zenginleştirilmiş aktif karbonların kullanımı yaygınlaşmaktadır. Manyetik adsorbanlar metalik için çekici bir çözümdür. Manyetik adsorbanlar, özellikle basit manyetik ayırma işlemi nedeniyle metalik ve organik sulu kirleticiler için çekici bir çözümdür. MM adsorpsiyonu için çok duvarlı karbon nanotüpler kullanılarak yeni adsorbanların sentezlenmesinde manyetik demir oksitler kullanılmıştır [25, 26].

Aktif karbon, geniş spesifik yüzey alanı ve mikro gözenekli yapısı sebebiyle en etkili adsorban olarak kabul edilir ve farklı endüstrinin alanlarında çok sık kullanılmaktadır [27]. Bununla birlikte, adsorpsiyon işleminde AK' nun geri kazanımı, kirlenmiş sulu faz başka bileşenler ve ince parçacıklar içeriyorsa zor olabilir. Bu soruna çözüm bulmak amacıyla AK özellikleri, geri kazanımlarını ve geri dönüşümlerini mümkün kılmak için değiştirilebilir [28-30]. Manyetizasyon , su/toprak arıtma amaçları için geri kazanılabilir bir manyetik AK adsorbanını sentezlemek üzere AK ve demir oksidi birleştirmek için kullanılan modifikasyon yöntemlerinden biridir [30, 31]. Bununla birlikte, manyetizasyon cinsinin, adsorpsiyon kapasitesi, gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı gibi özellikleri etkileyebileceği bildirilmiştir [32, 33]. Manyetik AK' lar, mıknatıs ile ayrılması sağlanır [34, 35].

Bu çalışma da tekstil sanayisinde sık tercih edilen Metilen mavisi (MM) boyar maddesinin arıtma yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon yöntemi ile giderimi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmanın iki aşaması vardır. İlk aşama adsorpsiyonun manyetik hale getirmek için  $Fe_3O_4$  ile kaplanması ve bu adsorbanın yüzey özelliklerinin belirlenmesidir. İkinci aşamasında ise adsorpsiyon yöntemi kullanılarak MM giderimi için çeşitli parametreler de çalışılmıştır. Bunlar; sıcaklık, temas süresi, pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi çeşitli parametreler ile optimum şartların belirlenmesidir. Çalışmada ayrıca termodinamik, kinetik ve denge çalışmaları da uygulanmıştır.



## **2. AKTİF KARBONUN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI**

### **2.1. Aktif Karbon**

Günümüzde aktif karbonlar, su arıtma yöntemlerinde yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır [36, 37]. Aktif karbon, yüksek yüzey alanı sahip olması, yüksek fizikokimyasal kararlılıkları, gözenek yapısı ve kolay hazırlanabilmesinden dolayı kirletici giderimi için en çok tercih edilen bir materyaldir [38, 39]. Aktif karbon, çok yüksek adsorpsiyon kapasitesine, gözenekliliğe ve yüzey reaktivitesine sahip en yaygın kullanılan karbonlu bir adsorban malzeme olarak tanımlanabilmektedir [40]. Aktif karbon bu özellikleri sebebiyle yaygın bir adsorban olma özelliğine sahiptir. Aktif karbon kullanarak adsorpsiyonun diğer tekniklere göre en dikkate değer avantajları; basit kullanım, maliyet etkinliği, seçici uzaklaştırma yeteneği, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, iyi uzaklaştırma verimliliği, ekonomik uygulanabilirlik ve çok çeşitli kullanılabilir öncülerdir [19].

Düşük maliyetleri, bulunabilirlikleri ve yenilenebilirlik avantajları nedeniyle Bambu, odun, saman, hindistancevizi kabuğu, pamuk, muz kabukları, pirinç kabuğu, yumurta kabuğu zarları, insan saçı, atık çay, meyve çekirdekleri, karnabahar, kiraz çiçeği, karaağaç çiçeği, Borassus flabellifer çiçeği, sakura, atılan kağıtlar, boş hurma yağı, meyvesi demetler ve lifler, kenevir sapı vb. kimyasal aktivasyon veya fiziksel aktivasyon yöntemleri kullanılarak aktif karbon elde edilmektedir [41].

### **2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi**

Kullanımı ilk olarak M.Ö. 375 yıl öncesine dayanan aktif karbon uzun yıllardır kullanılmaktadır. Sümerler ve Mısırlılar, bronz üretiminde kalay, bakır ve çinkoyu azaltmak için odun kömürü kullandılar. Odun kömürün tıpta kullanımına ilişkin bilgiler, M.Ö. 1550 Mısır papirüsünde ve daha sonra Hipokrat ve Pliny'nin kayıtlarında bulundu. Hippocrates ve Pliny odun kömürünü birçok hastalık için kullanmışlardır [42, 43]. 1794 Aktif karbonun endüstriyel alanda ilk kullanımı İngiltere'de şeker üretim sürecinde renk gidermede yapılmıştır. 1808'den önce birçok şeker rafinerisi

rengi gidermek için odun kömürü kullansa da bu, 1812'de İngiltere'de ilk patent alınana kadar bir sır olarak saklanmıştır [44].

1854 yılında Stenhouse, Londra şehrinin kirli su atıklarının temizlenmesin de vantilatör sistemli karbon filtre uygulamalarını başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir. 1881 yılın da Kayser tarafından ilk defa "Adsorpsiyon" terimi gazların çar ile yapışmasını açıklamak için kullanılmıştır [45].

Ticari aktif karbonun temellerini 1901 Von Ostrejko atmıştır. İşlem, metal klorürlerin ham maddeye adsorpsiyonu ve yüksek sıcaklıkta bir karbondioksit veya su buharı atmosferinde karbonizasyonudur. 1911 yılında beyaz şeker endüstrisinde ilk defa Wijnberg ve Sauer aktif karbonu uygulamıştır. Bu aktif karbon ticari olarak eponit olarak adlandırılmıştır [46].

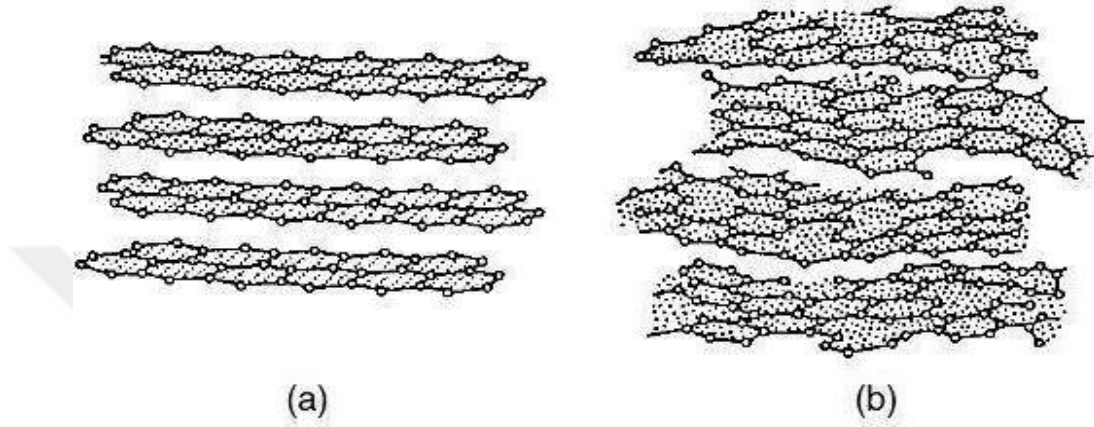
Birinci Dünya Savaşı, aktif karbonun üretiminin ve uygulamalarının gelişimini tetiklemiştir. Fransız, İngiliz ve Rus kuvvetleri için Alman devletinin kullandığı ve her biri için tehlike oluşturan zehirleyici gazlar büyük sorun oluşturmuyordu. Bunun sonucu olarak, gaz maskelerin geliştirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Moskova Üniversitesi'nde profesör. Dr. Nikolai Zelinski, aktif karbonları gaz maskelerinin içine yerleştirmeyi önermiştir.

Amerika Birleşik Devletleri'ndeki zehirli gazların giderilmesi için hindistancevizi kabuğundan granül aktif karbon üretimi konusunda yoğun çalışmalara başlamıştır [47]. Savaşın sonra, yeni hammaddelerden aktif karbon üretimi önemli ölçüde artmıştır. Hindistan cevizi ve badem kabukları  $ZnCl_2$  ile aktive edilerek, mekanik olarak dayanıklı, gaz ve buhar adsorpsiyon kapasitesi yüksek aktif karbonlar üretilmiştir. Günümüzde tıp ve bilimdeki toplumsal gelişme ve gelişmelere paralel olarak çeşitli materyaller kullanarak üretilen aktif karbonlar önemli su kaynaklarının korunmasının sağlanması, önemli kimyasal içeriklerin geri kazanımı gibi çeşitli alanlar da uygulanmaktadır [42, 48].

### **2.3. Aktif Karbonun Molekül ve Kristal Yapısı**

Karbonizasyon işlemi gerçekleşirken oluşan mikro kristalli bir yapıya sahip ve mikrokristal yapısı, ara katman mesafesi açısından aktif karbon, grafitinkinden farklıdır. Grafitte katmanlar arası boşluk 0,335 nm, aktif karbon için bu boşluk yaklaşık 0,34 ile 0,35 nm uzunluklarında farklılık göstermektedir. Mikrokristalit

katmanların konumlandırılması da birbirinden farklıdır. Grafitin yapısı aktif karbona göre da düzensizdir. Bu tür yapılar için Biscoe ve Warren turbostratik terimini kullanılmışlardır [49]. Mikrokrystal yapıdaki bu bozukluk, oksijen ve hidrojen gibi heteroatomlara neden olur. Bu bozukluk yapıdaki kafes varlığındaki boşluk kısımlar sebebiyledir. Grafit ve aktif karbon üç boyutlu yapısının karşılaştırılması Şekil 2.1'de yapılmıştır [50].



**Şekil 2.1.** Grafitin(a) ve aktif karbonun(b) iç yapısı [50].

Geniş yüzey alanına sahip olması yaygın olarak kullanılan aktif karbon için en önemli özelliktir. Bahsedilen bu yüzey alanı  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Malzemenin granüllerinin veya parçacıklarının küçük geometrik alanlarına göre bu büyük toplam alan, yalnızca küçük kılcal damarlar aracılığıyla oluşturulan büyük iç yüzeyin varlığına işaret eder [51]. Gözeneklerin yapı ve gözenek boyutu dağılımı, hammaddenin yapısına ve karbonizasyona parametrelerinden (sıcaklık, zaman gibi) büyük ölçüde etkilenir [52].

#### **2.4. Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı**

Bir karbon adsorbanının çeşitli uygulamalarda veriminin yüksek olması için, gereken özellikler büyük yüzey alanına ve yeterli gözenek boyutu dağılımına sahip olmasıdır [47]. Aktif karbonlar, kullanılan ham maddeye bağlı olarak belirli oranda mineral maddelerden oluşur. Aktif karbondaki mineral madde içeriği silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki bazı inorganik maddeler oluşturur [53]. Gazlardan ve çözeltilerden yansımaların ve elektrolit olmayanların adsorpsiyonunda ve mineral madde içeriğinde görev alır. Bulunabilecek demir, kalkan ve diğer alkali parçalar su buharı ile aktivasyon sürecinde rol almaktadır. Sodyum ve potasyum hidroksitler ve karbonatlar, dar ve uzun mikro gözeneklerin tutulmasını artırır; bu alkali yapının metal

görüntülerinin toprak kanallarının ve mezogözenekli kapalılıkların özelliklerini zenginleştirdiği de bilinmektedir [54].

Aktif karbonun maddeleri adsorbe etmesinde yüzey kimyası da çok etkilidir. Aktif karbonun yüzey kimyası, karbon yüzeyindeki heteroatomları ile alakalı asit veya alkali yüzey grupları tarafından belirlenir. Ancak karbon yüzeyinin temel karakteri şu zamana kadar tamamen aydınlatılamamıştır [55].

## **2.5. Aktif Karbonun Üretiminde Kullanılan Hammaddeler**

Uçucu madde içeriği az, karbon miktarı yüksek ve maliyeti düşük maddeler aktif madde hammadde seçimin de önemlidir. Yaygın aktif karbon üretimi, aktivasyon ve karbonizasyonu içeren kimyasal ve fiziksel yöntemler uygulanarak yapılabilir. Bu işlemler ile üretilen maddenin mineral içeriği, hammaddeye göre nispi olarak artmaktadır. Üretim de kullanılan maddenin karbon içeriği ve safsızlık miktarı önemlidir. Hammaddenin içeriğini yoğunluğu karbonun yapısal gücünü artırır. Kullanım sırasında parçacıkların ufalanmaya karşı direncini artırır. Kolay bulunabilirliği ve ucuzluğu nedeniyle kömür türleri en yaygın kullanılan aktif karbon hammaddeler [56].

Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddeye karar verilirken dikkat alınan kriterler şunlardır;

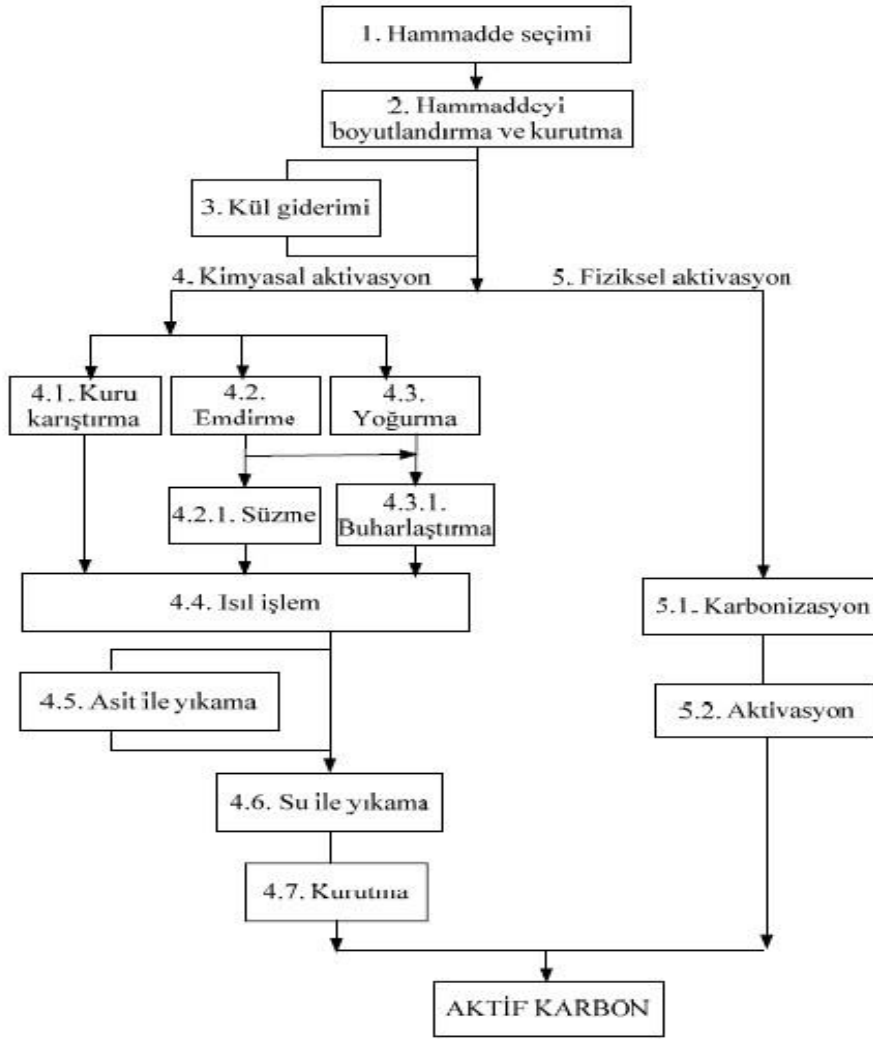
- İçerik bakımında kaliteli aktif karbon üretme potansiyeli
- Minimum inorganik bileşen içeriği
- Hammaddenin miktarı ve ucuzluğu
- Hammaddenin saklama süresi
- Hammaddenin kullanılabilirliği

Aktif karbonun elde edilebileceği hammadde seçimi yapılırken ucuz hammadde, yüksek karbon içeriği, minerallerde düşük gözeneklilik gibi parametreler düşük adsorpsiyon kapasitesi, düşük inorganik bileşen içeriği, kolay aktivasyon, bozunma olmaması gibi parametrelere neden olabilir [52, 57]. Hammaddenin yüksek yoğunluğu ve sertliği, adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili olarak verimli bir aktif karbon üretimi sağlamıştır [58].

Karbon içeren hammaddelerden aktif karbon üretirken safsızlıklar uzaklaştırılmalıdır. Bu işlem de kalması istenen malzemenin bir bölümü oksidasyon olarak uzaklaştırılır. Bu işlem sonucunda yeni bağlar oluşur ve oldukça gözenekli bir yapı elde edilir. Günümüz uygulamalarında yabancı maddelerin ve lokal oksidasyonların uzaklaştırılması yeterli olmayıp, nihai ürünün elde edilmesi için aktivasyon işlemi gerekmektedir [59].

## **2.6. Aktif Karbonun Üretimi**

İki aşamadan oluşan aktif karbon üretiminde belli aşamalar vardır. Bunlar hammaddenin inert bir atmosferde ve yüksek sıcaklıkta karbonizasyonu ile oluşmaktadır. Süreç fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyonlardan oluşmaktadır [60]. Fiziksel aktivasyon iki adımdan oluşur; hammaddenin karbonizasyonu, ardından buhar, CO<sub>2</sub> ve hava gibi oksidanlar kullanılarak kontrollü gazlaştırma. Kimyasal işlemler, fiziksel işlemlerden farklı olarak tek aşamada üretilir ve bir kimyasal madde kullanılır. Aktif karbonun yaygın üretim şeması Şekil (2.2)'de verilmektedir. Üretilen madde uygulanan aktivasyon özelliklerine göre değişiklik gösterebilir [61].



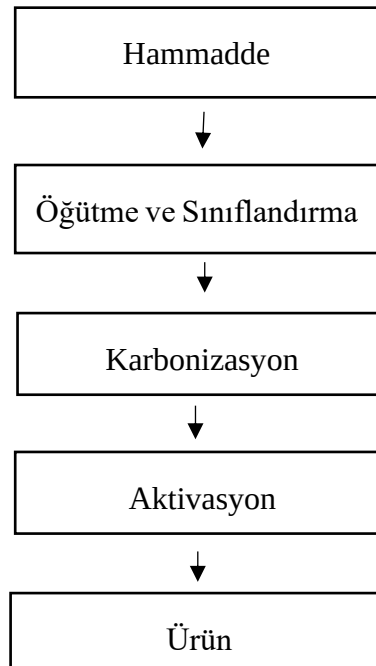
**Şekil 2.2.** Aktif karbonun üretim şeması [61].

Aktif karbon üretiminde kullanılan hammadde 105°C'de 24 saat bekletilerek nemi uzaklaştırılmıştır. Kuruyan malzeme kırma öğütme cihazında öğütme işlemi uygulanmıştır. Öğütülmüş numune literatürde benzer uygulamalarda kullanılan 0.85-1.0 mm tane aralığına kadar elek kullanılarak elenmiştir. Öğütme sonrası numuneler, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri uygulanarak aktif karbon üretimi sağlanmıştır. Kimyasal aktivasyon yönteminde, aktive etmesi için fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) kullanılmış ve kimyasal madde/hammadde oranı 2:1 olarak belirlenmiştir. Numunelerde üzerinde fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemlerin de farklı koşullar incelenmiştir. Bu deneyler sırasında azot gazı kullanılarak inert koşullar sağlanmış olup azot gazı akışı 300 ml/dk'ya ayarlanmıştır. Aktivasyon işlemi yapıldıktan sonra numunenin sıcaklığı ortam sıcaklığına düşmesi için azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon sürecinde bu kaynar damıtılmış su ile filtrelenmiş suyun pH değerine

eşitleyene kadar yıkama işlemi yapılmıştır. Sonun da ise etüvde yaklaşık bir gün boyunca bırakılıp kuruduktan sonra gözenek dağılımı, yüzey alanı gibi incelemeler yapmak için hazır hale getirilmiştir [62].

### 2.6.1. Fiziksel aktivasyon

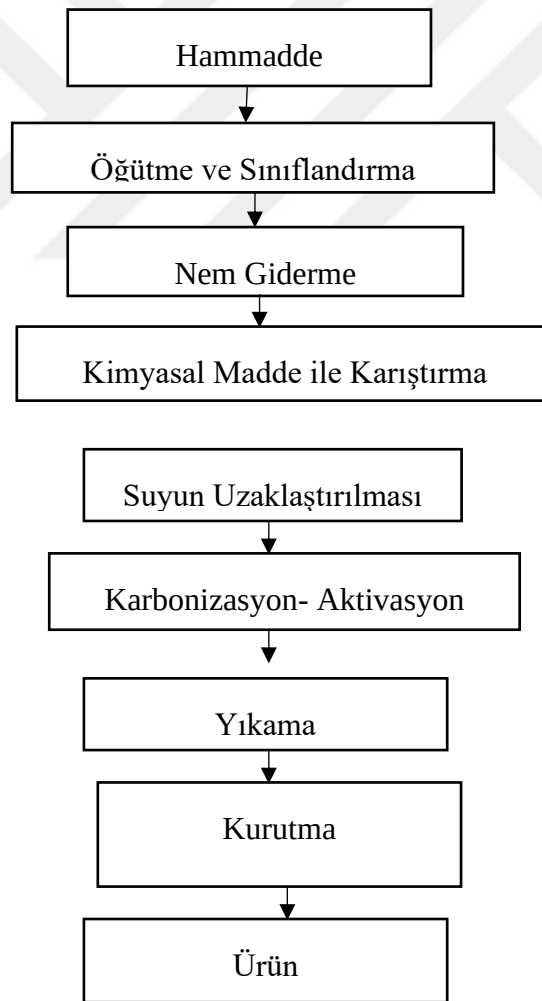
İlk yöntem olan fiziksel aktivasyon iki aşamadan oluşmaktadır. Öncelikle inert bir ortamda karbonizasyon (piroliz-kömür), ardından kömürün 800 °C'nin üzerinde bir sıcaklıkta, CO<sub>2</sub> vb. oksidanlarla reaksiyona sokularak gerçekleşmesi sağlanır. Bu aktivasyon yöntemin de hem uçucu maddeler hem de safsızlıklar, karbon bakımından zengin aktif karbon (kömür) elde etmek için ham maddenin azot gibi bir gaz ortamında karbonizasyonu ile yapıdan uzaklaştırılır. Karbonizasyon işlemi genellikle hammaddenin uçucuların tamamen uzaklaştırılması için yeterli kabul edilen 800 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sabitlenmesi ve daha sonrasında oda sıcaklığına kadar soğutulmasıyla gerçekleştirilir. Ardından, üretilen kömürün aktivasyonu, oksitleyici bir gazla 800-1000 °C civarında bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bunlarla beraber karbon oksitlenir ve atmosferik oksijen CO<sub>2</sub> veya CO' ye oksitlenir [63-65]. CO<sub>2</sub> gazı ile en az iki adım içeren gazlaştırma işlemi; birincisi, kömür yüzeyi ile gaz fazından aktarılan ile belli bir yüzey-oksijen kompleksi oluşturulur, ikincisi kömür yüzeyinden karbon uzaklaştırılarak ayrışma gerçekleştirilir [66].



**Şekil 2.3.** Fiziksel aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması [67].

### 2.6.2. Kimyasal aktivasyon

Üretim de kullanılan diğer bir işlem ise kimyasal aktivasyon yöntemidir [68]. Kimyasal aktivasyon yöntemleri değişkenlik göstermekle birlikte, uygun boyuttaki bir başlangıç maddesinin 773- 1173 K sıcaklıkta bir kimyasal madde ile reaksiyona sokulması veya karbonize edilmiş başlangıç maddesinin belirli bir sıcaklıkta bir kimyasal madde ile reaksiyona sokulması ile kimyasal aktivasyon sağlanabilir. Diğer aktivasyon yöntemiyle karşılaştırıldığında sıcaklık daha az ve elde edilen maddenin daha verimli olması kimyasal aktivasyonun sağladığı avantajlardır [69]. Kimyasal aktivasyonda yaygın olarak  $ZnCl_2$  endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon işleminde demir klorür, potasyum permanganat, potasyum tiyosiyaniür, sodyum klorür, kükürt, mangan sülfat, kükürt dioksit, sülfirik asit vb. kimyasallar kullanılmaktadır. Bu kimyasallar ile üretilen kimyasal aktivasyonun üretim şeması, Şekil 2.4'te verilmiştir.

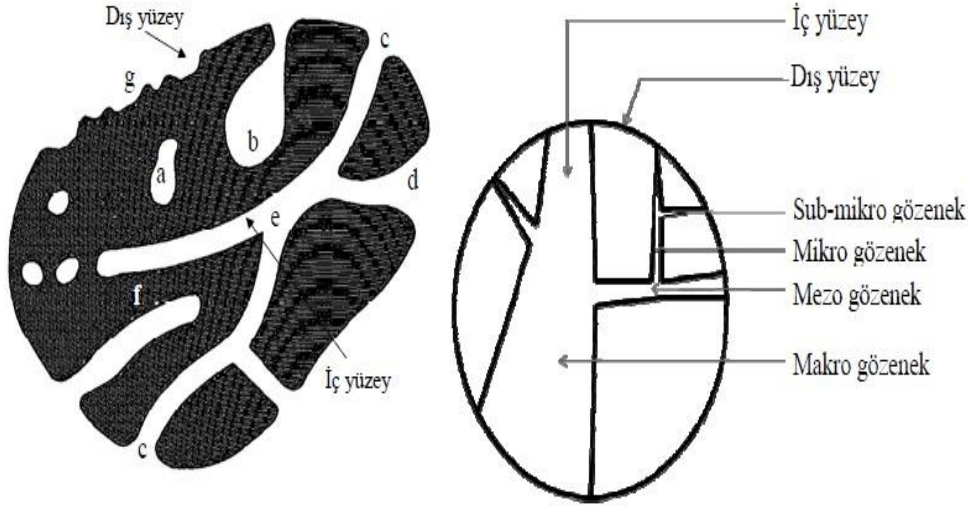


Şekil 2.4. Kimyasal aktivasyon akış şeması [70].

Genellikle uygulanan kimyasal aktivasyon Şekil 2.4'te verilen proses olmakla birlikte son yıllarda literatürde bulunan farklı kimyasal aktivasyon işlemleri de bulunmaktadır. Örneğin hammaddenin karbonizasyon sonrası kimyasal aktivatör ile karıştırılarak yüksek sıcaklıkta (karbonizasyon sıcaklığı) tekrar aktif hale getirilmesidir. KOH kullanılarak aktivasyon bu sürecin tipik bir örneğidir. Kimyasal aktivasyon çalışmalarında önemli etmen ise KOH/karbonize miktarıdır. Yine karbonizasyondan sonra hammaddeyi 368 K sıcaklıkta ve belirli periyotlarda, belirli oranlarda karıştırarak aktif hale getirmek mümkündür, bu işlemin tipik bir örneği nitrik asit ile kimyasal aktivasyondur [70- 73].  $ZnCl_2$ , 1970'lerden beri kimyasal aktivasyon sürecinde en çok kullanılan aktifleştirici ajandır.  $ZnCl_2$  Sulu bir solüsyon olarak başlangıç materyali ile emdirilmekte ve daha az bir sıcaklıkta devam edilmektedir. Hazırlanan madde kurutulması sağlanıp ve inert atmosferde etüvde 600-700 °C'ye kadar ısıtılmaktadır. Zn tuzları, su ve asit ile yıkanarak oluşan üründen geri kazanılabilmektedir. Bazen de kimyasal aktivasyondan sonra buhar aktivasyonu da kullanılmaktadır. Böylece daha ince gözenekli madde elde edilmektedir. Aktivasyon işleminin ucuzluğu aktif karbonun verimliliğine bağlı olarak değişmektedir. Bununla birlikte, aktivatörü geri kazanmanın maliyeti genellikle yüksektir. Sülfürik asit ile kimyasal aktivasyon yapıldığında iyon değiştirme özelliği olan bir ürün oluşmaktadır [74]. Güçlü bir dehidrasyon ajanı olan sülfürik asit, element halindeki karbon maddesindeki bileşiklerin bozulmasıyla ortaya çıkmasını sağlar [75].

## **2.7. Aktif Karbonun Gözenek Yapısı**

Diğer önemli özelliklerden biride aktif karbonun yapısındaki gözenek şeklidir. Aktif karbondaki gözenek boyutundaki çeşitlilik, şekil ve boyutlardaki farklılık molekülleri adsorbe etme kapasitesini etkiler. Adsorpsiyon kapasitesi, spesifik uygulamalar için önemli bir kriterdir [54]. Gözenegi yapısı, bütün iç yüzey alanından çok daha önemli bir faktördür. Uzaklaştırılacak maddelerin tane çapları ile gözenek büyüklükleri birbiriyle uyumlu olması önemlidir. Adsorbe edilmiş moleküller ile aktif karbon parçacıkları arasındaki çekim kuvveti, kirletici parçacıkların moleküler boyutu ve gözeneklerin boyutu birbirine yakın olması büyük önem gösterir [76]. Yüzeydeki yarıkları ve/veya boşlukları olan katı malzemelere gözenekli şeklinde isimlendirme yapılabilmektedir [52]. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.5.** Aktif karbonun gözenek yapısı [77].

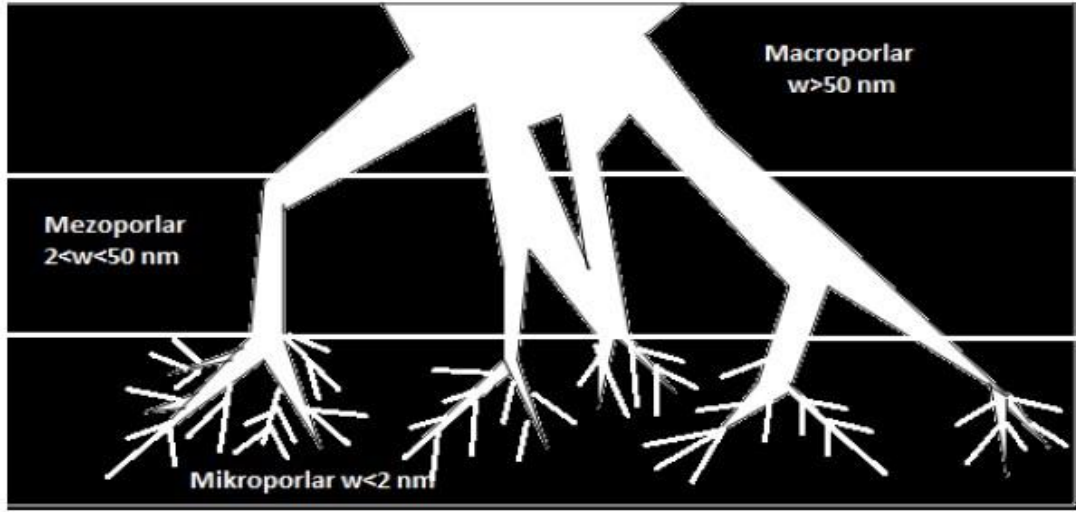
Kapalı gözenek olarak isimlendirilen bu boşluk verilen Şekil 2.5(a)'da görülmektedir. Bu boşluk iç bölge de yer almaktadır. Maddenin mekanik direnç, termal iletkenlik ve yığın yoğunluk gibi makroskobik özellikleri etkileyebilmektedir [77]. Bunların dışında kalan da diğer kısımlar “açık gözenek” olarak da isimlendirilirler. (b) ve (f) gibi gözenekler yalnızca bir ucu açık olabilir ve bu boşluklara kör gözenekler adı verilir. (e)'deki gibi bazı boşluklarda her iki ucu açıktır. Bu tür gözenekler de adsorbanın dış tabakasından iç yüzeyine doğru uzanan kanallar oluşur. Gözenekleri şekillerine göre inceleyebiliriz [78]. Gözenek boyutu, gözenekli malzemelerin kullanımında dikkat edilmesi gereken bir konudur. Bu sebeple gözenek boyutunu belirlemek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Gözenek boyutunun tam olarak belirlenebilmesi için gözeneklerin geometrik şeklinin bilinmesi gerekmektedir. Ancak gözenekli katılarda gözenek boyutu birçok sebepten kompleks olabilmektedir [79].

Gerçek gözenekli katılar;

- Hammaddede aynı olup şekilde ve gözenek yapılarının farklı bulunabilmesi,
- İç yüzeyde farklı yerlerde, farklı şekillerde, farklı büyüklükte gözeneklerin aralarındaki boşluklarla birbirlerine bağlanabilmelerinden dolayı kompleks olabilmektedirler [80].

Gözeneğin en küçük uzunluğu gözenek çapını sınırlar. Örneğin gözeneğin büyüklük ölçüsü; silindirik şeklindeki gözenek çapı, yarık şekilli gözenek boyutu şeklinde

alınabilir [79]. Aktif karbona ait gözenek yapısı Şekil 2.6'de gösterilmiştir [48]. Aktif karbona ait gözenek yapısı Tablo 2.1' de verilmiştir.

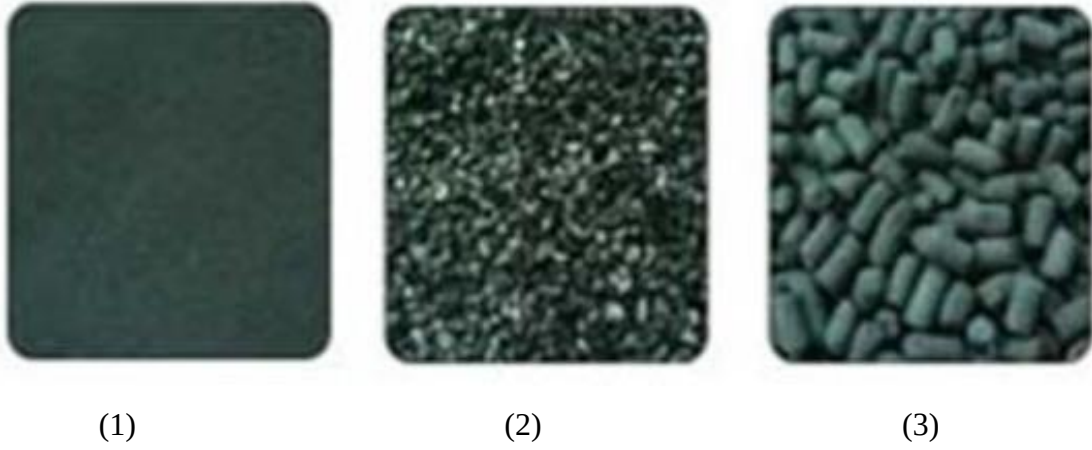


**Şekil 2.6.** Tipik aktif karbonun gözenek yapısı [48]. (Bandsoz, 2006).

Aktif karbondaki gözenek boyutundaki çeşitlilikler, değişik şekil ve boyutlardaki molekülleri adsorbe etme kapasitesini etkiler. Adsorpsiyon verimi uygulamalar için önemli bir kriterdir [48, 54, 81]. Gözenek boyutları şu şekil de sınıflandırılmaktadır: mikro gözenekler (<2 nm), mezo gözenekler (2–50 nm) ve makro gözenekler (>50 nm). Genel olarak, mikro gözenekli bir yapının, aktif bölgelerin sayısı ile orantılı olarak yüksek bir spesifik yüzey alanı ile sonuçlandığına inanılmaktadır [82]. Makro gözenekler ise mikro gözeneklere doğru hızlı difüzyon için taşıyıcı rolünde önemlidirler. Aktif karbona doğru molekülün taşınmasında makro gözenekler, mezo gözenekler iç bölgelere taşınmasını sağlar [83].

## 2.8. Aktif Karbon Türleri

Birçok hammaddeden, farklı aktivasyon yöntemleriyle, farklı ve özel uygulamaların ihtiyaçlarına göre granüller, tozlar, peletler veya lifler halinde farklı şekillerde üretilmektedir. Adsorbe edilen molekülün boyutu değiştikçe kullanılabilir yüzey alanı da değiştiği için üretilen aktif karbonun yüzey karakteristiği de değişmektedir. Yüzey alanı da üretim şeklini etkiler. Aktif karbon türleri Şekil 2.7'de gösterilmiştir [52].



**Şekil 2.7.** Toz aktif karbon (1), granül aktif karbon(2), pellet aktif karbon(3) [52].

Aktif karbonlar; toz, granül ve pellet aktif karbonlar olmak üzere olarak sınıflandırılabilir.

#### **2.8.1. Toz aktif karbonlar**

Genellikle 0,18 mm'den küçük bir parçacık boyutu, öğütülmüş, uygulama alanı çoğunlukla gaz ve sıvı faz ortamı olan adsorbandır. Atık su temizliği sürecinde sıklıkla kullanılmaktadır. Toz haline getirilmiş aktif karbonlar arıtılacak suya konur. İstenmeyen kötü tat, koku ve renk giderilir. Uygulaması da çok kolaydır. Reaksiyon ortamına eklenir ve bir karıştırıcı yardımı ile karıştırılır. Adsorpsiyon homojen bir karışım sağlanarak gerçekleştirilir.

#### **2.8.2. Granül aktif karbonlar**

Parçacık boyutu 0,2-5 mm kelinde, belli bir düzene sahip olmayan aktif karbonlardır. Toz haline getirilmiş aktif karbondan daha büyük parçacık boyutuna sahiptirler. Taneli aktif karbon sıvı adsorpsiyon veya gaz adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmaktadır.

#### **2.8.3. Pellet aktif karbonlar**

0,8-5 mm partikül büyüklüğünde basınç uygulanarak pelet haline getirilir. Silindirik aktif karbonlar. Pellet aktif karbonlar gaz fazı uygulamalarda genellikle gazların saflaştırılmasında kullanılır [84].

## 2.9. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonların yaygın uygulamaları; sıvı ve buhar fazı uygulamaları olarak sınıflandırılır. Sıvı faz uygulamalarında; toz, granül veya şekilli aktif karbonlar kullanılmaktadır. Bu şekilde kullanılan aktif karbonlardaki makro gözenek hacmi çok daha büyüktür. Bu yüzden adsorpsiyon büyük miktarda artar [85]. Bu uygulamalarda aktif karbonların makro gözenek hacminin daha büyük olması istenir. Bundan dolayı makro moleküllerin adsorpsiyonu büyük miktarda artar [86]. Bununla beraber sıvıların mikro ve mezo gözeneklere doğru ilerlemesi sağlanacaktır [59]. Gaz fazı uygulamalarında ise aktif karbonlar, küçük gözenekli maddeler için çok daha büyük adsorpsiyon verimliliği oluşturur [87].

Aktif karbon, sıvı faz uygulamalarında yaygın olarak renk gideriminde, su arıtımında, altının geri kazanımında kullanılmaktadır. Granüler aktif karbonlar daha pahalı olmalarına rağmen su arıtımında toz aktif karbonlara göre daha fazla kullanıma sahiptir. Çeşitli odaklar içme suyunda bulunabilir. Kalıcı tat ve koku sorunu varsa genellikle granül aktif karbon tercih edilir [88]. Aktif karbonların sıvı ve gaz fazındaki uygulamaları Tablo 2.1 ve 2.2'de verilmiştir [52, 89].

**Tablo 2.1.** Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları [52, 89].

| Endüstri              | Tanımı                                                     | Tipik kullanımı                                                                                                                     |
|-----------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| İçme suyu arıtma      | Granül aktif karbon filtrelerin kullanımı                  | Organik bileşiklerin giderilmesi, istenmeyen tat ve koku giderilmesi                                                                |
| Altının geri kazanımı | Cevher özütleme (leaching) işlemleri                       | Sodyum siyanürde çözünmüş altının geri kazanımı                                                                                     |
| Petrokimya            | Kullanılan buharın temizlenmesi                            | Yağ ve hidrokarbonların giderilmesi                                                                                                 |
| Yer altı suyu         | Yer altı suyundaki istenmeyen maddelerin giderilmesi       | Adsorbe edilebilir organik halojenlerin ve kloroform, tetrakloretilen ve trikloretan içeren toplam organik halojenlerin azaltılması |
| Endüstriyel atıklar   | Atık suların çevre için uygun hale getirilmesi             | Biyolojik oksijen içeriğini, içeriğini ve toplam organik halojenleri azaltılmak                                                     |
| Yüzme havuzları       | Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjeksiyonu | Halojenlerin azaltılması, kloramin seviyesini kontrolü ve kolon ozonun giderilmesi                                                  |
| Alkoller              | İçilebilir su işlemleri                                    | Fenol ve trihalometanların giderilmesi                                                                                              |

**Tablo 2.2.** Aktif karbonun gaz fazı uygulamaları [52, 89].

| Endüstri                 | Tanımı                                                                                                      | Tipik kullanımı                                                               |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Çözücünün geri kazanımı  | Buhar emüsyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı ve işlemin ekonomisini optimize etmek | Eczacılıkla uygulamalar, film kaplama ve boya, asetat fiberler, manyetik bant |
| CO <sub>2</sub>          | Karbondiyoksit saflaştırılmasında fermantasyon işlemi yapılması                                             | Merkaptan, Amin ve alkollerin giderimi                                        |
| Endüstriyel havalandırma | Organik buharların adsorpsiyonu                                                                             |                                                                               |
| Atık imha                | Kimyasal, evsel ve tıbbi atıkların yüksek sıcaklıkta yıkanarak imhası                                       | Baca gazlarından dioksitlerin ve ağır metallerin giderilmesi                  |
| Sigara                   | Ağızlıkta kullanılan toz ve tanecikli filtreler                                                             | Lezzet ve kokusunun kontrolü                                                  |
| Şartlandırma             | Isıtma ve havalandırma                                                                                      | Ofisler ve havaalanları                                                       |
| Koku gidericisi          | İstenmeyen kokuların giderilmesi                                                                            | Fibre birimleri                                                               |

## 2.10. Manyetik Kompozit Malzemelerin Adsorpsiyondaki Önemi

Son yıllarda demir oksit nano parçacıkları geniş uygulama alanları bulmuştur [90]. Demir oksit nano parçacıkları daha yaygın olarak uygulamak sentez veya stabilitesini sağlamak için sentezleme işlemlerinin ardından koruma ve işlevselleştirmelerde yapılabilmektedir. Demir oksit nanoparçacıklarının organik veya inorganik malzemelerle kaplanması, polimer kompozitlere dahil edilmesi veya aktif karbon ile fiziksel-kimyasal kombinasyonu gibi uygulama yöntemleri vardır. Demir oksit nano parçacıklarının inorganik veya organik malzemelerle modifikasyonu nano partiküllerin stabilitesini büyük ölçüde artırır ve uygulama alanını genişlemektedir [91]. Çok fazla çeşitli demir oksit nano parçacık türleri vardır. Başlıca demir oksit nano parçacıkları maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ve hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )' tir [92]. Manyetik nano parçacıklar manyetik özelliklerinden dolayı, adsorpsiyon işleminin sonunda manyetik alan uygulanarak atık sudan kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Bu uygulama ile malzemeyi kaplamak, aktif adsorbent bölgeleri ve yüzey alanı açısından

iyileştirmekte ve malzemenin atık su arıtımında adsorban olarak kullanılma potansiyelini büyük ölçüde artırabilmektedir [93].





### 3. BOYAR MADDE

Boyar madde, uygulandığı alt tabakaya kimyasal olarak bağlanan renkli bir maddelerdir [94]. Kâğıt, deri, gıda ve kozmetik sanayinde kullanılan doğal boyalar ve suni (sentetik) olmak üzere birçok çeşidi vardır. Günümüzde kullanılan renklendiriciler çoğu, petrol vb. maddelerden üretilen benzen grubu hidrokarbonlardandır. Bilinen ilk boyarmaddeler bitki kök boyası, indigo ve safrandır. 19. yüzyılın ortalarında ise ilk sentetik boyarmadde üretilmiştir [95].

#### 3.1. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri

Diğer maddelere renk vermek için kullanılan boyar maddeler iki gruba ayrılır. Pigmentler sulu ortamlarda çözünmemeleriyle karakterize edilir. Öte yandan, sulu ortamda tamamen çözünen boyalar tekstil malzemeleri, saç, tırnak ve cilt gibi çeşitli maddelere uygulanabilirler. Organik boyar maddelerin pigmentlerden farkı, özellikle yüzeylere spesifik adsorbe edilebilmeleridir [96].

Boyalar, bağlandıkları maddeye renk veren delokalize  $\pi$  elektronlarını bulunduran aril halka içeren aromatik organik bileşiklerdir. Normalde tüm hidrokarbonlar renksizdir. Fakat bunlara kromofor adı verilen doymamış gruplar eklenirse, renkli görünürler. Çift bağ içeren kromofor, elektron düzenlemesi ile elektromanyetik spektrumun görünür ışık aralığında soğurma yapabilmektedir. Boyarmadde yapısında kromofor içeren aromatik halka bileşiklere kromojen denir. Genellikle bunlar soluk renklidir, bu nedenle oksokrom olarak isimlendirilirler [97].

Boyar maddeler, tekstil, kozmetik, kâğıt, plastik ve ilaç gibi farklı endüstrilerde tüketilen sentetik organik bileşiklerdir [98, 99]. Ve tekstil endüstrisi, boyama, baskı, apre, ağartma, haşıllama, haşıl sökme vb. gibi çeşitli amaçlar için aşırı boya tüketimi nedeniyle boya bakımından zengin atıkların ana üreticisidir [100]. Boyarmaddenin karmaşık aromatik doğası, kalıcılığı, toksisitesi ve stabilitesi birçok zararlı etkiden sorumludur.

### 3.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Fonksiyonel gruplar iki ana bileşenden oluşan küçük moleküller boyalara rengi verir [101]. Boyalar genellikle kromofor yapılarına göre sınıflandırılırlar. Kromofor grupları; nitro [ $R.NO_2$ ], nitrozo [ $-N_2O$ ], azo [ $-N=N-$ ] [102] gibi çift bağlı gruplardan oluşmaktadır. Endüstri de kullanılan bileşiklerin çoğu azo [ $-N=N-$ ] türevleridir fakat antrakinon, indigo, trifenilmetil, ksaten, sülfür, ftalosiyenin de kullanılmaktadır [102].

Tekstil endüstrisinde kullanılmakta olan boyarmaddeler 3 gruba ayrılmaktadırlar [103].

- Boyama özelliklerine göre sınıflandırma
- Sudaki çözünürlüklerine göre sınıflandırma
- Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

#### 3.2.1. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Genellikle bu sınıflandırma da boyarmaddenin kimyasal yapısından çok elyafı hangi yöntemle boyayabileceği ön plandadır. Bu sınıflandırma aşağıdaki başlıklara göre yapılmaktadır [102].

- Küpe Boyar Maddeleri
- İnkişaf Boyar Maddeleri
- Reaktif Boyar Maddeleri
- Asidik Boyar Maddeleri
- Bazik Boyar Maddeleri
- Pigment Boyar Maddeleri
- Direkt Boyar maddeler (Substantif Boyar maddeler) [97].

#### 3.2.2. Boyarmaddelerinin çözünürlüğüne göre sınıflandırılması

- Suda çözünmeyen boyarmaddeler
- Suda çözünen boyarmaddeler [104].

#### 3.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

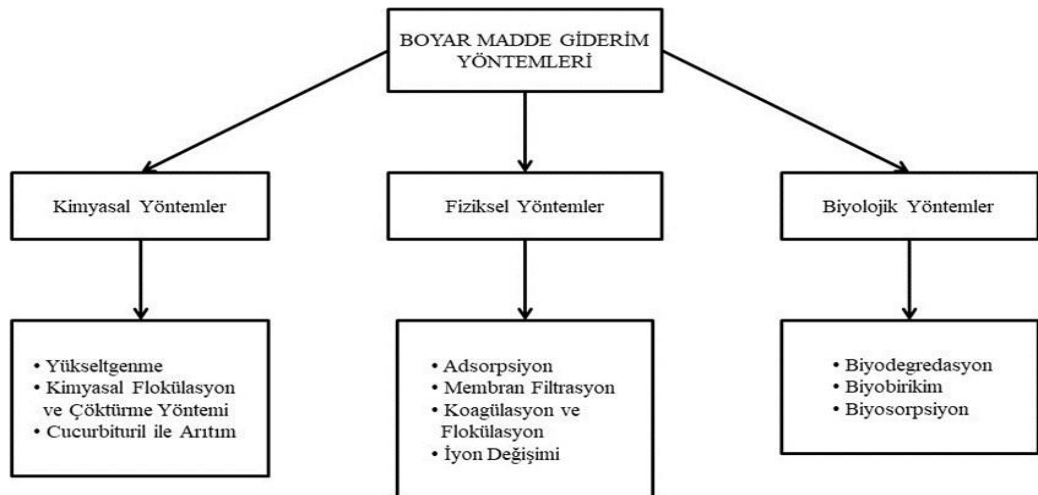
Bu sınıflandırılma da molekülün temel yapısı ve kromojen ve renklendirici gruplar da esas alınabilmektedir.

- Polimetin boyarmaddeler
- Kükürt boyarmaddeler
- Arilmetin boyarmaddeler
- Nitro ve Nitrozo boyarmaddeler
- Azo boyarmaddeleri [104].

### 3.3. Boyar Madde Arıtım Yöntemleri

Endüstriyel alanda üretim aşamalarında farklı amaçlar için boyalar kullanılırlar. Bununla birlikte, tekstil endüstrisi üretilen toplam atık suyun yaklaşık %54'ünden sorumludur [105]. Boya içeren atık suların arıtılmadan nehirlerin alıcı ortamlarına deşarjı oldukça kanserojendir ve organizmalar için toksik etkilere neden olur. Bu tür atık sular doğrudan deşarj edildiğinde ortamdaki ışık geçirgenliğini ve oksijen konsantrasyonunu azaltarak su kirliliğine neden olmakta, fotosentetik aktiviteyi engellemekte ve ortamda hoş olmayan kokulara sebep olmaktadır [106, 107].

Boya endüstrisinin oluşturduğu atık sularda istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasın da fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemleri kullanılmaktadır [108]. Kimyasal arıtmada organizmalar, kimyasal bir madde ile muamele ile giderilemeyen yapraklardan uzaklaştırılırken, arıtma aerobik ve anaerobik koşullar altında uzaklaştırılır. Şekil 3.1'de boya giderim yöntemleri ayrıntılı olarak verilmiştir

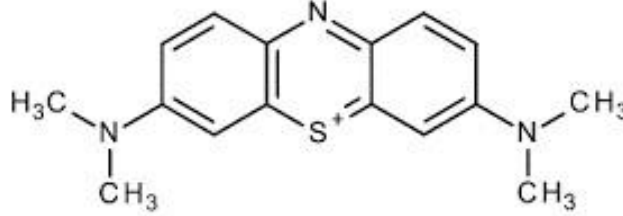


Şekil 3.1. Boyar madde giderim yöntemleri.

### 3.4. Deneyde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri

#### 3.4.1. Metilen mavisi

Metilen Mavisi (MM) katyonik bir boyadır. Kimyasal formülü  $C_{16}H_{18}N_3S$  dir. MM çok çeşitli alanlar da kullanılmakta olan bir boyar maddedir.



**Şekil 3.2.** Metilen Mavisi Moleküler Yapısı [109].

Tetra metil tiyoinin olarak da bilinen MM yükseltgenmesi kolay olan bazik bir boyadır. Yükseltgenen rengi mavi iken indirgenmiş rengi beyazdır [110].). Tablo 4.2.'de MM'nin özellikleri sunulmuştur.

**Tablo 3.1.** Metilen Mavisi Özellikleri [111].

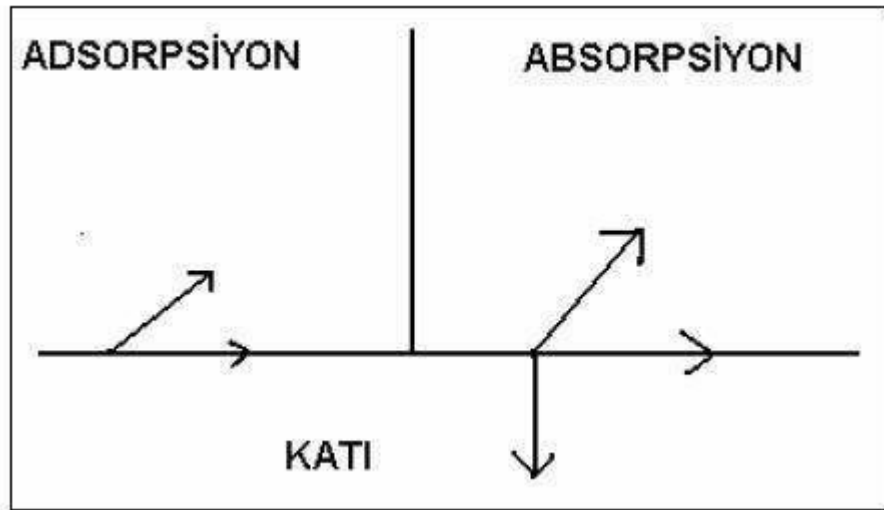
| Kullanılan Adı     | Metilen Mavisi               |
|--------------------|------------------------------|
| Bilinen Diğer İsmi | Swiss Blue                   |
| C.I. Numarası      | 52015                        |
| C.I. Adı           | Bazik Mavi 9, Solvent Mavi 8 |
| Sınıfı             | Tiyazin                      |
| İyonizasyon        | Bazik                        |
| Ampirik Formülü    | $C_{16}H_{18}N_3S$           |

Suda çözündüğünde mavi renk verirken oda koşullarında kokusu olmayan, katı ve yeşil toz şeklindedir [112]. Su, kloroform ve etanolde kolay çözünen, su molekülünü sıkıca tutma özelliğine sahip bir boyar maddedir. Kolay oksitlenebilen bir maddedir [113].

Metilen mavisi (MM) pamuk, ahşap ve ipeğin boyanmasında en sık kullanılan boyadır. İnsan ve hayvan gözlerinde ciddi tahribatlara sebep olan göz yanıklarına neden olabilir. Solunması solunum problemlerine neden olabilir ve alımı yanma hissi, mide bulantısı, kusma, terleme ve aşırı soğuk tere neden olur [114].

### 3.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir katı yüzeye maddelerin bağlanması işlemidir. Adsorbe edilen partiküllerin uzaklaştırılmasına desorpsiyon denir. Genellikle katı olan sabit yüzeye adsorplayıcı (adsorbent) ve tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat) denir [115, 116]. Moleküllerin birikmesi veya konsantrasyonu, belirli koşulların oluşmasına bağlıdır. Genel olarak, adsorpsiyon kesit alanına bağlıdır. Şekil 3.3.' da adsorpsiyon ve absorpsiyon ilişkisi gösterilmiştir. Adsorpsiyon, yüksek verimli, rejenerasyon kapasitesi ve düşük maliyeti nedeniyle birçok giderim yöntemi arasında en umut verici yöntemdir [117]. Yüksek özgül yüzey alanı, nispeten basit proses, ayarlanabilir yüzey özellikleri, kolay rejenere, sıvı fazda yeterli dispersiyon ve geri kazanım kabiliyetine sahip adsorbanlar, boya moleküllerinin adsorpsiyon gideriminde kritik bir rol oynamaktadır [118, 119].



**Şekil 3.3.** Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki ilişki [120].

Adsorpsiyon, maddenin bir fazdan diğerine yoğunlaşması ve ayrılması ile ilgili iki farklı faz ara yüzünde gerçekleşir. Desorplanma, bir adsorban üzerinde adsorbe edilmiş bir molekül, kendi adsorpsiyonuna göre daha kuvvetli şekilde adsorplanmış başka madde ile yer değiştirme işlemine denir [121]. Tarihsel olarak, adsorpsiyon olgusu ilk kez 1773'te İsveçli C.W. Scheele tarafından gazlarda ve 1785'te Rus bilim adamı J.T. Lowitz tarafından sıvılarda gözlemlenmiştir [122, 123].

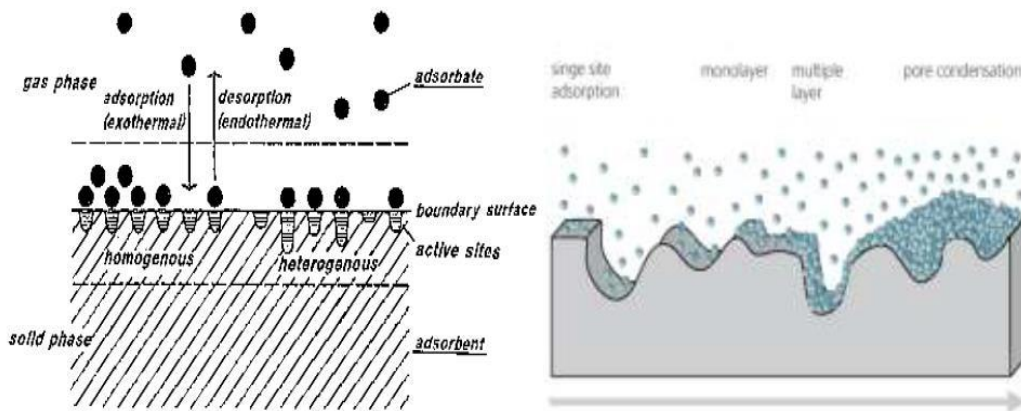
### 3.6. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon, yüzeydeki işlevsel grup atomlarına ait elektronlarını adsorban tarafından tutulan moleküllerine verdiği verici-alıcı kompleksleşme mekanizması ile sağlanır. Bir adsorpsiyon sisteminde, her iki türün her iki özelliğın de analizde görölmesi beklenir. Bu kategoriler gaz moleküllerini yüzeyde tutan fiziksel kuvvetlerin veya kuvveti sağlayan kimyasal bağların olasılığıyla önerilirler. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon veya yaygın kullanılan kemisorpsiyon böylelikle meydana gelir. Herhangi bir adsorpsiyon işleminin gözlenen özellikleri onu her zaman bu kategorilerden birine yerleştirir [124, 125].

#### 3.6.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorbe edilen madde ile katı moleküller arasında oluşan zayıf etkileşimler sonucu kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyon için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir [96]. Bu adsorpsiyonda, adsorban ile adsorbana tutunan madde arasındaki bağ dipol-dipol etkileşimi ve Van der Waals kuvvetleri vardır. Bir parçacık fiziksel olarak adsorbe edildiğinde salınan enerji, yoğunlaşma entalpisi ile eşit düzeydedir. Böyle küçük enerjiler, kafes titreşimleri adsorbe edilebilirler. Yüzeye çarpan ve seken bir molekül enerjisini kaybeder ve sonunda yapışma olarak isimlendirilen bir aşamayla yüzeye tutunacaktır. Oluşan entalpinin değeri 2-20 kJ/mol arasındadır [126].

Bağ kırılması için gereken enerji bu küçük enerji değişiminden çok daha büyüktür. Biçimsel çarpıtılmaya uğramış olsa bile fiziksel olarak adsorbe edilmiş bir molekül yapısını korur [127]. Fiziksel adsorpsiyon örnekleri soy gazların ve metanın adsorpsiyonudur.



Şekil 3.4. Adsorpsiyonda tabaka oluşumu

Fiziksel adsorpsiyonun etkisi belli bir alanda değil, bütün yüzeyi kaplamakta serbesttir. Bu, katı adsorbanların yüzey ölçümlemlerini sağlar. Öte yandan, kimyasal adsorpsiyon bölgeye özgüdür, kimyasal adsorpsiyon ile adsorplanan moleküller belirli bölgelerde sabitlenebilir [128, 129].

### **3.6.2. Kimyasal adsorpsiyon**

Gerçek bir reaksiyondan oluşan kimyasal adsorpsiyon; adsorbanın yüzey molekülleri ile adsorplanan madde atomları arasında gerçekleşir. Bu iki adsorpsiyon yöntemini ayırt etmek için deneysel çalışmalara ihtiyaç vardır. Bu ayırım için gerekli kriterlerden biri entalpide meydana gelen değişimdir. Kimyasal adsorpsiyonun entalpi değişimi fiziksel adsorpsiyona göre fazlasıyla yüksektir. Büyüklüğü ve 20-418 kJ/mol arasındadır [126]. Aktivasyon enerjisi çok yüksektir. Sıcaklık çok yüksek olursa, fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon gerçekleştirilebilir. Sıcaklığın artması adsorpsiyonu da artırır.

Fiziksel adsorpsiyon ile karşılaştırıldığında, kimyasal adsorpsiyon daha kuvvetli bağlar tarafından gerçekleşir ve spesifiktir. Çoğunlukla geri alınamaz. Gerçek bir reaksiyondan meydana gelen kimyasal adsorpsiyon, çoğu durumda katının tüm yüzeyinde meydana gelmez, ancak Taylor tarafından yapılan bazı merkezlerde kendini gösterir [130].

### **3.7. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler**

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler; adsorbe edilen molekülün miktarı, adsorbanın yüzey alanı, karıştırma hızı, temas süresi, adsorbatın çözünürlük boyutu, adsorbentin konsantrasyonu, ortamın pH değeri ve sıcaklığıdır [131].

#### **3.7.1. pH**

Çözeltinin pH'ı, adsorbe edilen maddenin ve adsorbanın kimyasını etkileyen önemli bir faktördür. Boyarmaddelerin negatif yüklü iyonları adsorpsiyon için yüzey ortamı asidik pH da olması gerekmektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinin pozitif yükleme olasılığını artırması olabilir. Aksine, alkali maddelerin adsorpsiyonu veya pozitif yüklü iyonların yüzeylerinin negatif yüklenme olasılığını arttırdığından yüzey daha uygun hale gelebilmektedir. Adsorbe edilen madde partiküllerin daha etkili olduğu pH aralıkları da bulunmaktadır [132]. Endüstride karşılaşılan renklendiricilerin

birçoğunun yükü negatiftir ve karbonlar, çözeltinin asitlik derecesi arttıkça daha fazla renk giderimi sağlar [133].

### **3.7.2. Adsorbatın çözünürlüğü**

Adsorplanan yapıyı etkileyen parametrelerden biri olan çözünürlük; adsorpsiyon sürecinde dengeyi kontrol altında tutarak süreci etkileyen önemli faktörler arasındadır. Solüsyondaki madde ile adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği ortam çözünürlüğü suda az çözünen (hidrofobik) adsorbanlar arasındaki ilişki terstir. Çözünen ve çözücü arasındaki bağ güçlendikçe, adsorbatın çözeltiden ayrılması zorlaşacaktır. Adsorpsiyon seviyesi nötrler için yüklü iyonlara karşı çok daha düşük değerlerde gerçekleşmektedir. Genel olarak, organik bileşiğin karbon zinciri büyüdükçe sudaki çözünürlüğü azalır. Bunun nedeni, karbon sayısındaki yükselmesinin, bileşiğin hidrokarbona o kadar benzer olması demektir. Adsorpsiyon ile çözünen türü arasındaki ilişkiyi açıklayan ikinci temel ifadedir. Hidrokarbon yapı hâkim oldukça çözünenin suyu sevmeme özelliği artar. Hidrofobik maddeler tercihen adsorbe edilir [54].

### **3.7.3. Adsorbanın yüzey alanı ve adsorbe edilen madde miktarı**

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşme şekli açısından, bir yüzey olayı olması nedeniyle bakımından adsorbanın sahip olması etkili özelliklerinden biri yüzey alanıdır. Tüm katılar adsorbat olarak kullanılır edilir fakat katının yüzey yapısı adsorpsiyon verimini doğrudan etkiler yapmak. Adsorpsiyon işleminde maksimum verimin alınması yüzey alanı ile doğrudur orantılıdır [134].

### **3.7.4. Ortam sıcaklığının etkisi**

Adsorpsiyon olayında, adsorpsiyonun büyüklüğü genellikle sıcaklığın düşmesiyle artar, yani ekzotermiktir. Fiziksel adsorpsiyonda kritik sıcaklık geçildiğinde çok düşük bir denge değerine ulaşılmaktadır. Sıcaklık arttığında, aktifleşmiş adsorpsiyon miktarı önemli hale gelir. Çünkü hız, önemli adsorpsiyonun gerçekleşmesi için belirli zaman aralıklarında zaten yeterince büyüktür. Belli zaman aralıklarında uygulanan bir adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon eğrisi sıcaklığın artmasıyla minimuma ulaştıktan sonra tekrar yükselmektedir. Sıcaklık artmaya devam ederse aktif adsorpsiyonda denge değeri düştüğü için süreç yavaşlar ve adsorbe edilen malzeme miktarı minimum hale gelir. Yüksek sıcaklıklarda aktive olan prosesin hızının düşürülmesiyle dengeye yakın bir değere ulaşması için yeterlidir [134].

### 3.7.5. Karıştırma hızı

Ortamin karıştırma hızının, adsorpsiyon hızını etkilemesine rağmen, karıştırma oranındaki düzensiz artış veya azalma, adsorpsiyon kapasitesini azaltacak bir parametre olarak görünmektedir. Bu noktada optimum karıştırma hızı önemlidir. Adsorpsiyon yüzdesini artıran faktör optimum karıştırma hızıdır [135].

### 3.7.6. Temas süresi

Adsorban, malzemeyi çevreleyen sıvı film üzerinde hızla adsorbe olmaya başlar ve çözelti ile ilk temasta adsorpsiyon hızı yüksektir. Zaman ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma meydana gelir. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbent ve adsorbatın optimum temas süresinin bulunması gerekmektedir [136].

### 3.7.7. Adsorbentin konsantrasyonu

Adsorban konsantrasyonunun artmasıyla çözünenin adsorpsiyon derecesinin artmasının nedeni, adsorban konsantrasyonundaki artışın aktif olarak değişen adsorpsiyon bölgelerine dönüşmesidir [137]. Farklı konsantrasyonlarda birim hacim başına adsorban katısı miktarı farklı olacaktır. Bundan dolayı katı tarafından adsorbe edilen moleküllerin miktarı da azalacaktır. Adsorpsiyon sürecinde solüsyondaki adsorbat miktarı azalır ve daha sonra adsorpsiyon da yavaşlar [138].

### 3.7.8. Adsorpsiyon verimi

Dengede adsorban tarafından adsorbe edilen kirletici konsantrasyonunun başlangıçtaki kirletici konsantrasyonuna oranı, adsorpsiyon verimliliği (% giderim) olarak adlandırılır. Bu tanımın eşitliği denklem 3.1'de verilmiştir [139].

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_e}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlikteki;

$C_0$ : Başlangıç kirletici konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Dengede adsorplanan kirletici derişimi (mg/L)

## 3.8. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbent ile denge halindeki adsorbat miktarını çözeltinin denge konsantrasyonuna arasındaki ilişkiye adsorpsiyon izotermi adı verilir. Sıcaklığın sabit tutulup denge grafiklerinin incelenmesi de denebilir. Adsorpsiyon izotermi hız ile alakalı

bilgi elde edilemez. Bununla birlikte, bir adsorbanın yüzey alanını ve gözenekliliğini anlamak için adsorpsiyon izotermi kullanılır. Adsorbent tarafından tutulan malzeme miktarı, adsorbanın konsantrasyonunun ( $C$ ) ve sıcaklığının ( $T$ ) bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon yoğunluğu çözelti fazındaki denge konsantrasyonu ( $C_e$ ) ilişkilendiren ve adsorpsiyon izotermi arasındaki matematiksel ilişki formüllerdeki ifadeleri için en iyi bilinen izoterm; Langmuir ve Freundlich ve BET (Brunauer–Emmett–Teller) izoterm modelleri. Bahsedilen bu izoterm çeşitleri atık su arıtımında sık tercih edilmektedir. [140].

### 3.8.1. Langmuir izotermi

Adsorban yüzeyindeki moleküller, bir tek tabaka oluşturmak üzere Langmuir izoterminde bulunur [141]. Yüzeyin tamamının kaplanmadığını veya kısmen örtüldüğünü gösterir. Bununla birlikte adsorpsiyon enerjisinin her yerinde eşit olduğunu ve yüzeye bağlı moleküller arasında reaksiyon olmadığını açıklamaktadır.

Doyma noktasına ulaşan maksimum adsorpsiyonda, yüzey bir tek tabaka oluşturacak şekilde kaplanır, bu nedenle bağlanan adsorbat miktarı değişmez. Adsorpsiyon olayından sonra desorpsiyon hızı değişmez. Adsorpsiyondaki değişiklikler, adsorplanan maddelerin miktarı ile alakalıdır. Langmuir izotermi matematiksel ifadesi ve bu denklemden ifade (denklem 3.2.);

$$C_e / q_e = 1/q_{\max} \times K_L + C_e/q_{\max} \quad (3.2)$$

$q_{\max}$  = Adsorbanın maksimum adsorbe etme kapasitesi (mg/g)

$q_e$  = Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu (mg/g)

$K_L$  = Langmuir adsorpsiyon sabiti ( $\text{dm}^3/\text{g}$ )

Yapılan gerekli düzeltmeler ile doğrusallaştırılmış denklem elde edilir; Bu denkleme göre  $C_e$  ye karşı  $C_e/q_e$  grafiğin eğimi doğrunun eğimi  $a_L/K_L$ , kesim noktası ise  $1/K_L$  sabiti ile ayrıca  $q_{\max}$  ta  $K_L/a_L$  hesaplanabilmektedir.

$a_L$  = Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ )

Boyutsuz ayırma olarak isimlendirilen  $R_L$  sabiti denklem 3.3'den hesaplanmaktadır [142].

$$R_L = 1/1 + K_L \times C_0 \quad (3.3)$$

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için burada;

$R_L$  boyutsuz ayırma faktörü sabiti

$C_o$  ise başlangıç boyar madde konsantrasyonudur (mg/L) [143].

Değerleri 0 ile 1 arasında olan  $R_L$  sabitinin izoterm tipleri ve değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir [144, 145].

**Tablo 3.2.**  $R_L$  sabiti değerleri ve izoterm tipleri.

| $R_L$ Değerleri | $R_L > 1$  | $R_L = 1$ | $0 < R_L < 1$ | $R_L = 0$ |
|-----------------|------------|-----------|---------------|-----------|
| İzoterm tipi    | Elverişsiz | Lineer    | Elverişli     | Tersinmez |

### 3.8.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, belirli bir miktarda adsorban tarafından adsorbe edilen bir madde miktarının başlangıçta hızla artacağı, belirli bir süre sonra adsorbent yüzeyi doygunluğa ulaştıkça daha yavaş artacağı prensibine dayanmaktadır [146]. Bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon yüzeyleri heterojendir, yani farklı adsorpsiyon bölgelerinden oluştuğunu varsayan Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemi 3.4. ‘daki formülle ifade edilir [147, 148].

$$q_e = K_F \times C_e^n \quad (3.4)$$

$q_e$ : Birim adsorban başına adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$C_e$ : Adsorpsiyondan sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$K_F$ : DeneySEL adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

$n$ : Adsorpsiyon derişimi (birimsiz)

Freundlich adsorpsiyon denkleminin, Langmuir denklemine kıyasla, dengeye ulaşıldıktan sonra tamamen kararlı bir adsorbat değeri elde edilememesi ve Henry yasasının düşük konsantrasyonlarda uygulanamaması gibi dezavantajları vardır. Freundlich izoterminin doğrusal ilişkisi denklem 3.5.’de verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \ln C_e \quad (3.5)$$

### 3.8.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

BET adsorpsiyon izoterminin açık formu, Brunauer-Emmett-Teller adsorpsiyon izotermidir. BET izotermi, çok katmanlı adsorpsiyonu varsayan teorik olarak türetilmiş bir denklemdir [149, 150]. BET izoterm denklemi aşağıda gösterilmiştir (Denklem 3.6.) [96].

$$q_e = \frac{BC_eQ_{max}}{(C_s - C_e) + (B+1)(\frac{C_e}{C_s})} \quad (3.6)$$

$C_s$ : Çözünen doygunluk konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$B$ : Yüzeyle olan iç etkileşim enerjisi BET sabiti

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$Q_{max}$ : Maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

### 3.9. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin, yani adsorbanın yüzeyindeki boyanın karakterizasyonu, adsorpsiyonda hangi mekanizmanın rol oynadığını bulmak için geliştirilmiştir. Farklı kinetik modeller vardır. Bunlar yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerdir [151].

Adsorpsiyon kinetiğinin tam olarak anlaşılması için etkin adsorban-adsorplanan madde temas süresi belirlenebilir ve adsorpsiyon işleminin hızının adsorpsiyonun basamağına göre belirlendiği de anlaşılabilmektedir [152]. Adsorpsiyon işleminin mekanizması kinetik denklemlerle, mesela sıfır, birinci ve ikinci mertebe, yalancı birinci (Denklem 3.7) ve ikinci (Denklem 3.8) mertebeden araştırılır [153, 154].

Yalancı birinci dereceden denklem eşitliği;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (3.7)$$

$q_e$ : Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$ : Herhangi bir anda adsorbentin gram başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$t$ : Temas süresi (dk)

$k_1$ : Hız sabiti ( $\frac{1}{dk}$ )

Yalancı ikinci dereceden denklem eşitliği;

$$\frac{t}{q_t} = \left[ \frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (3.8)$$

qe: Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

qt: Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: Temas süresi (dk)

k<sub>2</sub>: Hız sabiti (L.dk<sup>-1</sup>)

### 3.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyonun içsel mekanizmalarını yansıtmada ve adsorpsiyon işlemi sırasında termodinamik enerjideki değişikliği tahmin etmede çok önemlidir [155, 156]. Adsorpsiyon da entropi, adsorbe edilmiş birikimle daha düzenli hale geldiğinden azalır [157, 158].

Adsorpsiyon dengesini incelemek için önerilen termodinamik yaklaşım, herhangi bir faz dengesine uygulananla aynıdır. Ancak faz sınırları net olarak tanımlanmasa bile adsorbe edilen tabaka tek faz olarak kabul edilir. Diğer bir deyişle, adsorban ile birlikte adsorbanın moleküllerini içeren yüzey tabakası, çözeltinin genel özellikleri ile tek faz olarak düşünülebilir. Adsorbanın termodinamik ve geometrik özellikleri, adsorbe edilen moleküllerin konsantrasyonundan ve gazın basınç ve sıcaklığından bağımsız olarak kabul edilebilirse, adsorbanın termodinamik olarak inert olduğu kabul edilebilir [159].

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (3.9)$$

R: Gaz sabiti (8.314 j/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

K<sub>c</sub>: Denge sabiti (mg/L)

Denge sabiti olan K<sub>c</sub> aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır (Eşitlik 3.10.)

$$K_c = \frac{c_a}{c_e} \quad (3.10)$$

K<sub>c</sub>: Denge sabiti (mg/L)

C<sub>a</sub>: Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C<sub>e</sub>: Çözeltide kalan madde denge konsantrasyonu (mg/L)

$\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  Aşağıdaki denklemler ile belirlenmektedir (Eşitlik 3.11.).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (3.11)$$

$\Delta G^0$ : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

$\Delta H^0$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)  $\Delta S^0$ : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

ln  $K_c$ 'ye karşı 1/T grafiğinin eğim ve kayma değerleri hesaplanarak  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri bulunur (Eşitlik 3.12.).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3.12)$$

$K_c$ : Denge sabiti (mg/L)

$\Delta S^0$ : Entropi değişimi (kJ/mol K)

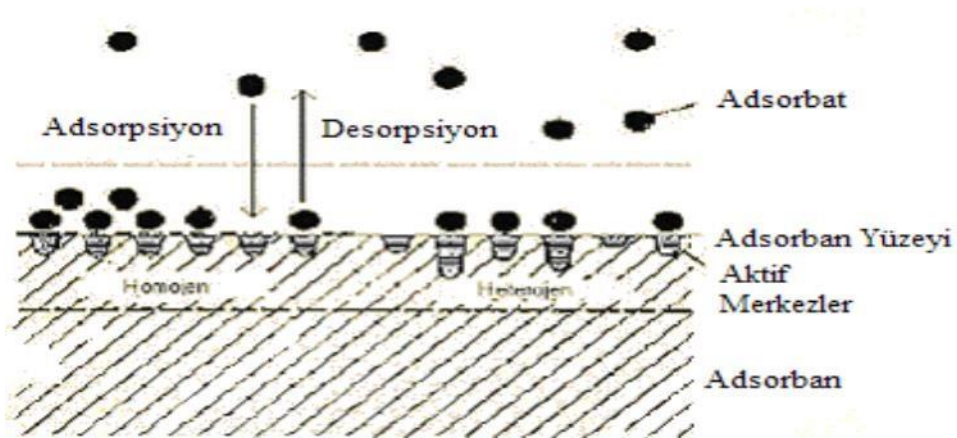
$\Delta H^0$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)

R: Gaz sabiti (8.314 j/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

### 3.11. Desorpsiyon

Adsorpsiyon sırasında yüzeye tutunan partiküllerin ayrıştırılması işlemine desorpsiyon denir. Desorpsiyon, adsorbent üzerinde adsorpsiyon yapan bir molekülün, kendisinden daha güçlü adsorbe eden madde ile yer değiştirmesi ile gerçekleşir. Desorpsiyon işleminde kuvvetli asit ve baz çözeltileri kullanılır [156]. Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri [156].

#### 4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Altıntığ ve ark. (2022), çalışmasında montmorillonit kilini çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkları ile kaplanmıştır. Çalışmanın birincil amacı, çinko oksit kaplı montmorillonitin adsorpsiyon özelliklerinin araştırılmasıdır. Metilen mavisine (MB) karşı etkilidir ve ZnO'nun adsorpsiyondaki etkinliğini belirlenmiştir. İlk olarak ZnO kaplı montmorillonite (ZnO/MMT) adsorbentinin yüzey özellikleri; FTIR Spektroskopisi, XRD ve SEM/EDS ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında temas süresi (5–150 dakika), adsorban dozu (0,05–0,5 g), başlangıç konsantrasyonu (50–200 mg/L), sıcaklık (298–318 K) ve başlangıç pH'ı (4–12) araştırılmıştır. Ayrıca giderim hızlarını daha hızlı hesaplamak için adsorpsiyon parametreleri kullanılarak bulanık bir model geliştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve denge sonuçları incelenmiştir. Deneysel verilere göre MB için ZnO/MMT nanoparçacıkları başarıyla uygulanabildiği gözlenmiştir [160].

Altıntığ ve ark. (2022), çalışmasında, kitosan ile modifiye edilmiş montmorillonit minerali kullanılarak kitosan/montmorillonit kompozitleri sentezlemiştir. Remazol Brilliant Blue R (RBBR) ve malahit giderimi için kullanmıştır. Sentezlenen kompozitin özelliklerini belirlemek için Elektron Tarama Mikroskobu, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi, X-Işını Kırınımı gibi analiz teknikleri ve Brunauer, Emmet, Teller yöntemleri kullanılmıştır. pH, temas süresi, başlangıç boyarmaddesi, konsantrasyon gibi farklı parti parametrelerinin ilave adsorpsiyon, adsorban dozu ve işlem sıcaklığı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar denge izoterminin her iki boyarmadde için de geçerli olduğunu ortaya koymuştur. Termodinamik çalışmalar adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Adsorbanın desorpsiyon verileri umut verici olmuştur. Sonuç olarak, kitosan kaplı montmorillonit, gerçek numune arıtmada kullanım için umut verici olduğu görülmüştür [161].

Tan ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada hurma yağı lifleri ile hazırlanmış aktif karbon kullanmışlardır. Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin metilen mavisinin pH 6,5 çözeltileri üzerindeki etkileri gözlemlendi. Üç parametrenin de

artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Denge verilerinin Langmuir izoterminde uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 30°C'de 277,78 mg/g olduğu bulunmuştur. Sonuçlar hurma yağı liflerinden hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi sulu çözeltisinin gideriminde kullanılabilirliğini göstermiştir [162].

Demarchi ve ark. (2015), remazol red 198 boyarmaddelerinin karboksimetil kitosan adsorbanı adsorpsiyon süreci incelenmiştir. Karakterizasyonu SEM ve FTIR ile incelenmiş, adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve termodinamik parametreleri de incelenmiştir. Çalışma sonucunda Langmuir izotermi ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298K olarak belirlenmiştir. Uygulamalar sonucunda karboksi metil kitosanın kırmızı 198 boyar maddesinin gideriminde etkili olduğu gözlenmiştir [163].

Azizian ve ark. (2009), çalışmasında granüler aktif karbon aracılığıyla sulu çözeltilerden metil menekşenin adsorpsiyonunu araştırmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları denge ve kinetik çalışmaları içermektedir. Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak matematiksel olarak modellenmiştir. Denge sonuçları izotermilere çok iyi uyum sağladığı gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin dengede 0,095 g/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modellerle belirlenmiştir. Ortaya çıkan konsantrasyondan bağımsız hız sabitleri ve adsorpsiyon kinetiği, Langmuir izotermi ile modellenmiştir [164].

Lee ve ark. (2009), asit viyole 48 boyarmaddelerinin sulu poliüretan ve kitosan kompozit çözeltilerinden uzaklaştırılmasını incelemiştir. Çalışmada, farklı boyar madde konsantrasyonlarında ve farklı pH' larda adsorpsiyonun izotermi, kinetiği ve Langmuir izotermi gibi termodinamik parametreleri ve adsorpsiyonun yalancı kinetiği incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda kitosan miktarı arttıkça adsorbe edilen boya miktarının arttığı gözlenmiştir [165].

Rajendran ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada *Leucaena leucocephala*'nın tohum kabuğu atıklarından aktif karbon elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda *Leucaena leucocephala*'nın tohum kabuğu atıklarından elde edilen aktif karbonlar önemli bir yüzey alanı göstermiştir. Yüzey gruplarının konsantrasyonu, çeşitli aktivasyon koşullarına bağlı olarak değişmiştir. Sonuç olarak elde edilen aktif karbonların çözeltiden organik maddeleri adsorbe edebildiği için tekstil atıklarının uzaklaştırılmasında kullanılabileceği gösterilmiştir [166].

Mopoung ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada, adsorban olarak demirhindi tohumundan KOH aktivasyonu kullanılarak aktif karbon üretilmiştir. FTIR, SEM-EDS, XRD ve BET analizleri ile demirhindi tohumunu ve bunlardan hazırlanan aktif karbonu karakterizasyonunu yapmışlardır. XRD sonucu, aktif karbondaki potasyumdan kaynaklanan yüksek kristalliktir. EDX ile aktif karbonda C, O, Si ve K ana elementleri bulunmuştur. Aktif karbonun gözenek boyutunu çoğunlukla mezo gözenek ve makro gözenek aralığındaki gözenek boyutu İyot ve metilen mavisi adsorpsiyonunun sonuçları ile belirlenmiştir. Aktif karbonun ortalama BET gözenek boyutu 67,9764 Å ve BET yüzey alanı 2,7167 m<sup>2</sup>/g bulunmuştur. Son olarak, Fe (III) adsorpsiyon testi için uygulamışlardır. Fe (III) başlangıç konsantrasyonu artınca adsorpsiyonun arttığını gözlemlemişlerdir [167].

Köseoğlu ve Akmil Başar (2015), endüstriyel meyve suyu atığı portakal kabuklarından çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>) ve potasyum karbonatın (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) kimyasal aktivasyonu yoluyla düşük maliyetli aktif karbon üretmiştir. Aktivasyon sıcaklığının ve aktivasyon reaktiflerinin türünün aktif karbonun yüzeyi ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini incelenmiştir. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonların BET yüzey alanı sırasıyla 1352 m<sup>2</sup>/g ve 1215 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve ZnCl<sub>2</sub> için, sıcaklıktaki bir artış aktif karbon veriminde bir azalmaya yol açmıştır. Elde edilen aktif karbonların mikro gözenekli olduğu gözlemlenmiştir [168].

Gündoğdu (2010), ZnCl<sub>2</sub>, KOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kimyasalları kullanarak çay fabrikası atıklarından kimyasal aktivasyonla üç farklı özellikte aktif karbon üretmiştir. Aktif karbonların özellikleri farklı analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sonrasında sulu çözeltiden adsorpsiyon performansları organik ve inorganik karakterli türler üzerinde test edilmiştir. ZnCl<sub>2</sub> ile aktivasyonda, katalizör miktarındaki artış sonucu karbon yüzdesi ve mezogözenek yapının artışta olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, FÇA'nın aktif karbon üretiminde kullanılabileceği ve elde edilen aktif karbonların da çeşitli endüstriyel atık sulardan hem organik hem de inorganik karakterli kirleticileri iyi bir performansla giderebileceği görülmektedir [169].

Özdemir (2013), şarap endüstrisinin atığı üzüm saplarından aktif karbon üretmiştir. Aktif karbon üretiminde fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerini kullanmıştır. Aktif karbon eldesinde birinci adımda farklı süre ve sıcaklıklarda N<sub>2</sub> gazı ve saf CO<sub>2</sub> atmosferinde fiziksel aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Ardından farklı oranlardaki ZnCl<sub>2</sub>/üzüm sapları farklı sürelerde ZnCl<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek kimyasal aktivasyon

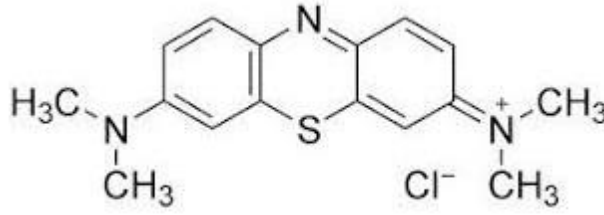
gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde sulu çözeltilerden Cr (VI)'nın giderilmesi üzerine; farklı parametreler incelenmiştir. Sonuç olarak adsorpsiyon izotermi uygulanmış ve elde edilen aktif karbonun Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır [170].



## 5. MATERİYAL VE METOD

### 5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çalışmada kullanılan boyar maddenin molekül ağırlığı 319, 85 g mol<sup>-1</sup> ve molekül formülü (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S) olan Metilen mavisi (MM), adsorban olarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -AK kullanılmıştır. NaOH, HCl, Metilen Mavisi, etanol, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O kimyasalları Merck'ten (Merck Co. Darmstadt, Almanya) markasından temin edilmiştir. Deneyler de kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup ekstra bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Çalışma da kullanılan MM boyar maddesinin kimyasal yapısı Şekil 5.1. de gösterilmiştir [127].



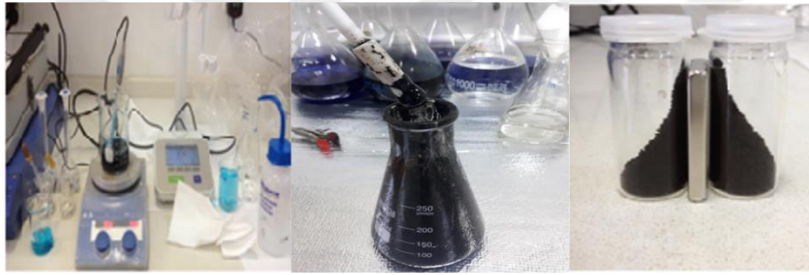
Şekil 5.1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı [127].

### 5.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışma da kullanılan destile su cihazı Nüve (model no: NS112), hassas terazi Precisa (model no: XB 220A), manyetik karıştırıcı Ika-Werke GmbH & Co.kG (model no:KS 501), süzgeç kağıtları (Macherey-Nagel), UV-Vis Spektrofotometre Shimadzu (model no:2401), pH metre (Mettler Toledo Seven Compact) , FTIR cihazları Perkin Elmer Spektrum Two, etüv ise Blulab (model no: BKHS) marka cihazları kullanılmıştır. Karakterizasyon işleminde kullanılmak üzere Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendislik Fakültesi Laboratuvar'ında elde edilen ürünler SEM taramalı elektron mikroskobu markası JEOL JSM (model no: 6060LV), XRD X-Işını Difraktometre ise RIGAKU (model no: D/Max 2200 PC) marka olan cihazlar kullanılmıştır.

### 5.3. Aktif Karbon ile Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK'nin Hazırlanması

Bu çalışmada daha önceden hazırlanmış mısır koçanından elde edilmiş aktif karbon kullanılmıştır. Birlikte çökeltme yöntemi kullanılarak elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK, Fe<sup>3+</sup> ve Fe<sup>2+</sup> ve aktif karbon karışımı kullanılarak sentezlenmiştir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK, sentezi için 7,8 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O tartıldı ve üzerine 100 mL deiyonize su eklenmiştir. Çökmeyi önlemek için damla damla derişik Fe(OH)<sub>3</sub> ilave edildikten sonra içine balıklar atılarak manyetik karıştırıcıya yerleştirilip üzerine 3,9 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ilave edilerek ısıtılmıştır. 70 °C'de 3.3 g AK ve 100 mL 5 mol L<sup>-1</sup> NaOH hızla ilave edilmiştir. 80°C'de 120 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilen bu siyah karışım mıknatıs yardımıyla toplanmıştır. Elde edilen manyetik adsorban destile deiyonize su ile yıkayıp daha sonra mavi bant filtre kağıdı ile süzölmüştür. Önce destile su ve etanol ile yıkandıktan sonra 60 °C etüvde kurutulmuştur.



Şekil 5.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK hazırlanma şeması.

### 5.4. Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanmak amacıyla 1000 ppm (mg/L) stok MM solüsyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan MM stok solüsyonundan saf su ile seyreltilerek 1, 2, 3, 4, 5, 10 mg/L konsantrasyonlarında kalibrasyon solüsyonları hazırlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılacak boyar madde çözeltileri 50, 100, 150, 200 mg/L şeklinde hazırlanmıştır.

### 5.5. Karakterizasyon

Örneklerin yüzey morfolojileri için JEOL-JSM-6060 LV Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM görüntüleri elde etmek için, iletkenliği sağlamak için toz numuneler altınla kaplanmıştır. Yüzey fonksiyonel grupları, Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumları (FTIR) spektroskopisi (SHIMADZU IR Prestige 21) kullanılarak belirlenmiştir. Fonksiyonel grupların moleküler yapı absorbands değerleri

400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında analiz edilmiştir. Numunelerin kristal yapısı, bir RIGAKU D/Max2200 marka X-Ray difraktometre (XRD) kullanılarak belirlenmiştir. Numuneler, 10- 80° aralığında  $2\theta$  açıları arasında bulunan noktalarda analiz edilmiştir. Karakterizasyon için (Micromeritics ASAP 2020) cihazı kullanılarak çok noktalı Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), gözenek boyutu (nm), mikro gözenek ve Meso-makro gözenek hacimleri ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) (SBET) analizi sıvı nitrojen ortamında 77 K'de azot ( $\text{N}_2$ ) gazı adsorpsiyon tekniği ile belirlenmiştir. BET analizi öncesinde numuneye uygulanan gaz giderme işlemindeki sıcaklık 300 °C ve süre 360 dakika idi.

## 5.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri kesikli banyo sisteminde gerçekleştirilmiştir. 1000 mg /L<sup>-1</sup> konsantrasyonunda bir MM stok solüsyonu hazırlanmıştır. Stok çözeltiler deiyonize su ile seyreltilerek standart çözeltiler (1-5 mg /L<sup>-1</sup>) ve çalışma çözeltileri (50-500 mg/L<sup>-1</sup>) hazırlanmıştır (kimyasal direnç: 18 MΩ cm<sup>-1</sup>). MM solüsyonlarının pH ayarı için 0,1 M NaOH veya 0,1 M HCl solüsyonları kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra çözeltideki MM konsantrasyonu 665 nm dalga boyunda bir spektrofotometre (Shimadzu UV-Vis 1240) ile 3 tekrarlı olarak ölçülmüştür. Deneysel çalışmalarda temas süresi (5-150 dk), başlangıç MM konsantrasyonu (50-500 mg /L<sup>-1</sup>), adsorbent dozu (0,05-0,5 g /L<sup>-1</sup>), başlangıç pH değerleri (2-9), sıcaklık (298 -318 K), temas süresi (5-180 dk) gibi parametrelerin etkileri ölçülmüş ve optimum değerler belirlenmiştir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK kompozitinin MM adsorpsiyon verimliliği, Denklem 5.1 ve 5.2. ile hesaplanmıştır. Denklemler sırasıyla 5.1 ve 5.2. eşitlikte gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (5.1)$$

$$Removal (\%) = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (5.2)$$

Denklemde;

$q_e$ : adsorban tarafından adsorbe edilen MM miktarıdır (mg/ g)

$C_o$  ve  $C_e$ : denge zamanında çözeltideki MM'nin başlangıç ve denge (mg/L) konsantrasyonudur

$V$ : boyar madde çözeltisinin hacmidir (L)

$m$ : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK 'un toplam miktarı (g).

## 5.7. Geri Kazanım Çalışmaları

Adsorpsiyon işleminin tersine desorpsiyon işlemi denir. Başka bir deyişle, adsorban yüzeyine tutunan taneciklerin, katı yüzeyde kendisine göre daha kuvvetli adsorbe olabilen farklı bir madde ile yer değiştirmesi ve fazlar arası geçmesi durumudur [127].

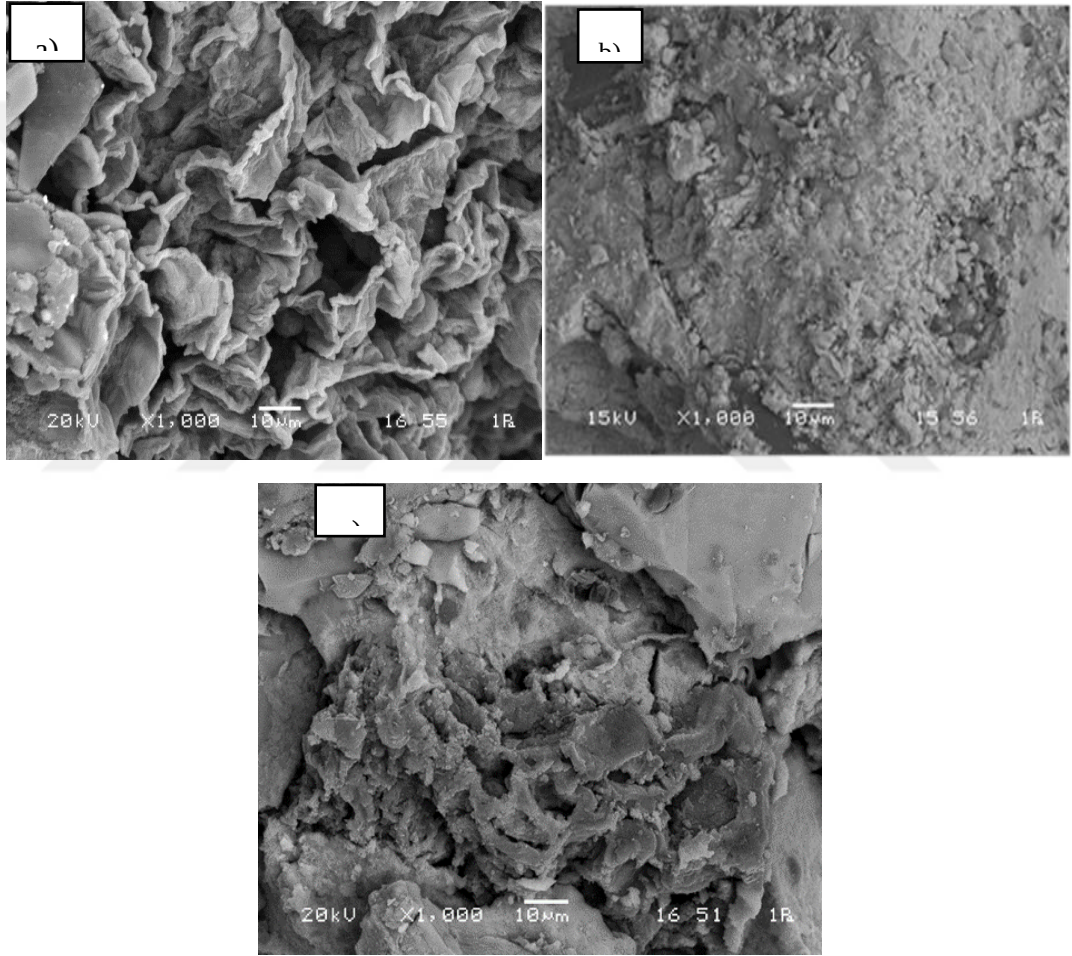
Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında önce adsorpsiyon döngüsü işlemi yapıldıktan sonra adsorbatın tekrar kullanılabilirliği işlemi yapılmıştır. Uygulamada kullanmak için boyar madde solüsyonları ( $100 \text{ mg/ L}^{-1}$ , pH 10.0) 0.1 g adsorban miktarı ve 150 ppm'de 60 dk. süre ile karıştırılması sağlanmıştır. Desorpsiyon işleminden önce yapılan adsorpsiyon çalışmalarının tamamlanmasından ardından, ayrılan katı kısım, desorpsiyon çalışmasında kullanmak üzere  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik bir fırın ile bir gece kurutulmadan önce damıtılmış su ile yıkanmıştır. Desorpsiyon işleminde iki farklı çözücü (NaOH ve HCl) çeşitli konsantrasyonlar da kullanılmıştır. 0,1 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  adsorbe edilmiş ayrı ayrı 100 mL 0,1-0,5 M NaOH ve 0,1-0,5 M çözeltilerine alınarak 298 K sıcaklıkta ve 150 ppm çalkalama hızında 60 dakika çalkalanmıştır. Numuneler daha sonra süzüldü ve ölçümler için UV spektrofotometre kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri karşılaştırılmıştır [171]. Desorpsiyon miktarı (%D), emilen miktara ( $\text{Ca; mg/ g}^{-1}$ ) ve desorbe edilen Cd miktarına ( $\text{mg/ g}^{-1}$ ) göre denklem 5.3'e göre hesaplanır. En iyi sonucun döngü çalışması yapıldı.

$$\text{Desorpsiyon}(D\%) = \frac{c_d}{c_a} \times 100 \quad (5.3)$$

## 6. SONUÇLAR

### 6.1. 6.1. Karakterizasyon Sonuçları

Adsorpsiyondan önce ve sonra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  'un yüzey morfolojisini incelemek için AK ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ , adsorpsiyon uygulamasından önce ve sonra SEM' e tabi tutulmuştur. Şekil 6.1 (a-c)' de SEM görüntüleri gösterilmiştir.



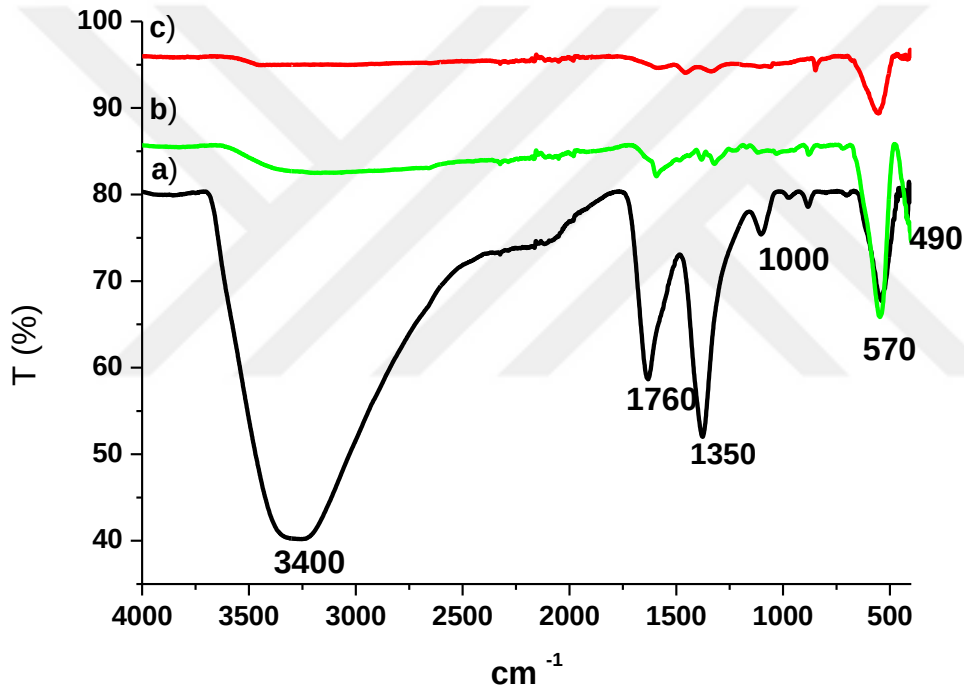
**Şekil 6.1.** SEM sonuçları a) AK b) Adsorpsiyon öncesi  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  c) Adsorpsiyon sonrası  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ .

Şekil 6.1. a) AK, b) MM adsorpsiyonundan önce  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  ve c) MM adsorpsiyonundan sonrası  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  'un SEM fotoğraflarını gösterilmektedir. AK'nin SEM görüntüsü incelendiğinde gözenekli yapısından dolayı yüzeydeki boşlukların önceden kimyasal reaktif tarafından doldurulduğu ve aktif karbon yüzeyindeki bu

boşlukların aktif karbonun buharlaşmasıyla oluştuğu düşünülmektedir [110, 172]. AK üzerinde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yüklemesi meydana geldiğinde AK üzerindeki girinti ve çıkıntıların yüzeydeki partikülleri tuttuğu görülmektedir.

MM' nin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK 'un gözenekli yüzeyine ve çatlakların içine yapıştığı, yüzeyinin ise daha homojen bir görünüme sahip olduğu görülmektedir (c). Sonuç olarak, küçük partikül boyutuna, geniş yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip adsorbanlar adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir [173, 174].

Şekil 6.2.(a-c)' de aktif karbonun FT-IR spektrumlarını, adsorpsiyon öncesi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK ve adsorpsiyon sonrası  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK örneklerini gösterilmektedir.

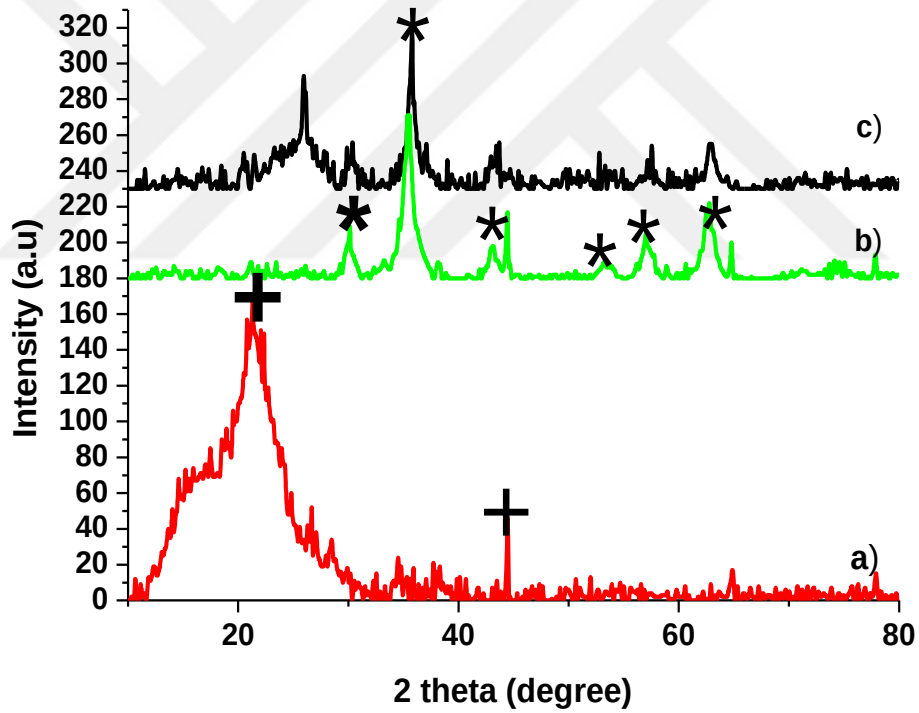


**Şekil 6.2.** FTIR sonuçları **a)** AK **b)** MM adsorpsiyon öncesi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK **c)** MM adsorpsiyon sonrası  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK

Adsorpsiyon öncesi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK ve adsorpsiyon sonrası  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK örneklerinin yapısal gruplarını belirlemek için FT-IR analizi yapılmıştır (Şekil 6.2). Şekil 6.2.' deki birincil ve ikincil hidroksil OH titreşimleri,  $\gamma$  ( $-\text{CH}-\text{OH}$ ) ve  $\gamma$  ( $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) ile temsil edilen  $3400 \text{ cm}^{-1}$ 'e yakın bir bant genişliği sergileyen AK'nin genel spektral şeklini göstermektedir [175]. Aktif karbonun  $1000-1150 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikleri C-OH ve C-O-H gruplarını göstermektedir.  $1600-1800 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki bölge pektinin spesifik

bölgesidir ve pektinin deşifre edilmesinde ve kalitesinin belirlenmesinde kullanılan bölgedir [176].  $1750\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen pikler, olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden [177]. Aktif karbonda pikler kabukta keskin ve belirgin, Şekil 6.2. b) ve c)'de görülebileceği gibi OH-pikin yoğunluğu azaldı. Şekil 6.2. b)'deki  $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  arasındaki tepe noktaları, metal-oksijen titreşimini göstermektedir. Bu zirvenin keskinliği Şekil 6.2. c) 'de azaldı. Aktif karbonda pikler kabukta keskin ve belirgin, Şekil 6.2. b) ve c) 'de görülebileceği gibi OH-pikin yoğunluğu azalmıştır. Hammaddelerin fonksiyonel gruplarında değişiklikler olduğu görülmektedir. Literatürde benzer çalışmalar mevcuttur [178, 179].

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK örneklerinin AK ve MM adsorpsiyonundan önceki ve sonraki XRD sonuçları Şekil 6.3. 'te gösterilmiştir.



**Şekil 6.3.** XRD sonuçları **a)** AK **b)** MM adsorpsiyon öncesi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK **c)** MM adsorpsiyon öncesi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK

AK, adsorpsiyonundan önce ve sonra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK yüzeyinin kristal mi yoksa amorf mu olduğunu belirlemek için XRD testi yapılmıştır. Şekil 6.3'te gösterilen XRD desenlerinden AK' nun amorf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ancak AK,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK' a dönüştürüldükten sonra, ham AK'nin amorf doğası en aza indirilmiştir. AK, XRD modelinde  $2\theta = 25^\circ$  ve  $2\theta = 43^\circ$ 'de iki geniş tepe gözlenmiştir. Şekil 6.3'te

AK' nun X-ışını kırınım profili incelendiğinde, 25° ve 43°'de gösterilen tepe noktaları, AK'deki karbonlu yapıyı doğrulamaktadır [179]. Şekil 6.3' te ayrıca Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK /MM örneklerinin XRD sonuçlarını göstermektedir. Şekil 6.3 b) XRD spektrumunda 30.3 (220); 35.5 (311); 43.3 (400); 54.1(511); 57.3(511) ve 62.9'daki (440) karakteristik pikler, manyetik AK'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (manyetit) olduğunu ve kübik bir spinel yapıya sahip olduğunu göstermektedir [180, 181]. Şekil 6.3 c), MM adsorpsiyonundan sonra piklerin yoğunluğunun azaldığı görülmektedir.

Adsorpsiyonun yüzey işlemi ve adsorpsiyonun kapsamı, spesifik yüzey alanına bağlıdır. Küçük parçacık büyüklüğüne, gözenekli yapıya ve geniş yüzey alanına sahip adsorbanlar adsorpsiyonu arttırmaktadır [182]. AK ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK için dokusal özellikler Tablo 6.1'de verilmiştir.

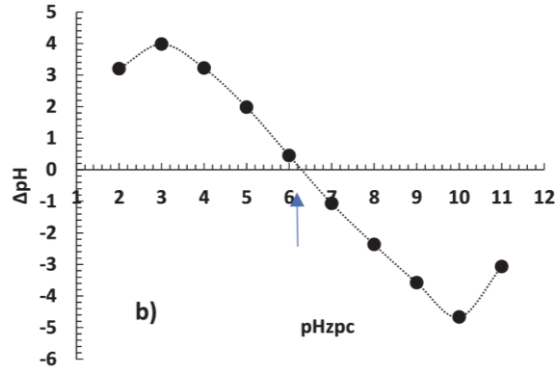
**Tablo 6.1.** AK ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK' un dokusal özellikleri.

| Adsorbanlar                        | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g <sup>-1</sup> ) | Gözenek çapı<br>cm <sup>3</sup> /g <sup>-1</sup> | Gözenek boyutu<br>(nm) |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|
| AK                                 | 960,57                                              | 0,26                                             | 20,07                  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK | 990,35                                              | 0,24                                             | 22,31                  |

Çalışmamızda AK için BET yüzey alanı 960,57 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ve mikro gözenek hacmi 0,26 cm<sup>3</sup>/g iken, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK adsorbanı için sırasıyla 990,35 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ve 0,24 cm<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Tablo 6. 1'de görülebileceği gibi, demir oksit kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK için ortalama gözenek çapı ve yüzey alanı AK'den daha yüksektir. Ayrıca mikro gözenekler küçüldükçe gözenek çapı artmış ancak gözenek yapısı daha çok olan bir yapı elde edilmiştir. Ortalama gözenek çapı bulguları, AK ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK' un gözenekli doğasını gösterir (2.0 nm <gözenek boyutu aralığı <50 nm). Bu sonuç gözenek çapındaki artışın Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK adsorpsiyon kapasitesinden kaynaklandığını açıklamaktadır.

## 6.2. pH ve Adsorban Dozajının MM'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK Üzerine Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkileri

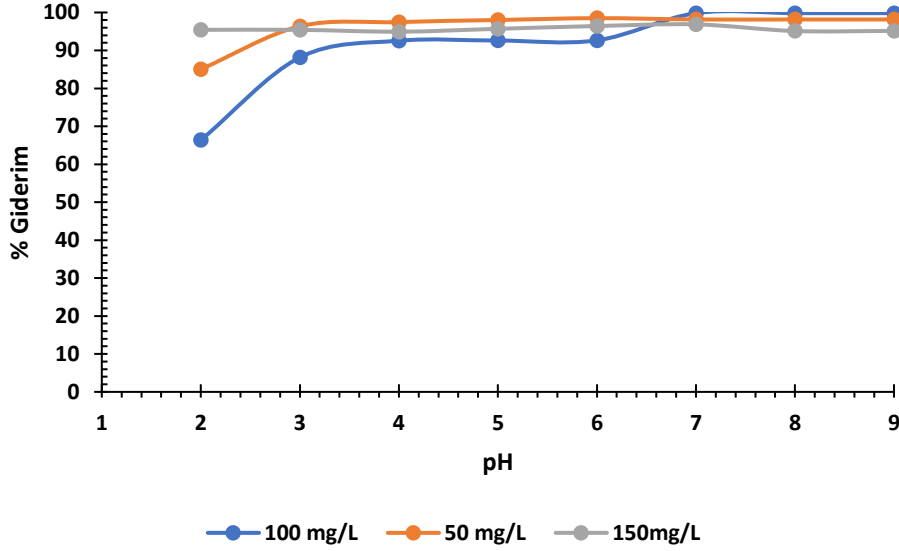
pHPZC, pH bitiş-pH başlangıç (ΔpH) ve pH sıfır başlangıç noktasıdır. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK yüzeyindeki sıfır yük noktası (pHpzc). Phpzc grafiği Şekil 6.5 de gösterilmiştir.



**Şekil 6.4.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK 'un PHpzc'si

Şekil 6.4. 'de gösterildiği gibi 6,10 olarak bulundu, bu da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK yüzeyinin pH pHpzc'den düşük olduğunda pozitif bir yük kazanabileceğini gösterir. Buna karşılık, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK 'ün yüzey yükü, katyonik MM boyar maddesinin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK üzerine adsorbe edilebileceğini gösteren pH > pHpzc'de negatif yükler elde etmektedir. Negatif yüklü yüzey ile katyonik boyarmadde arasındaki adsorpsiyona bakıldığında asidik pH değerlerinde ortamdaki fazla H<sup>+</sup> iyonları Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK üzerinde adsorpsiyona uygun merkezlere yerleşerek katyonik boyarmaddelerin adsorpsiyonunu engellemektedir. Belirli bir pH seviyesinde, bir adsorbanın yüzey yükü, bağlanma yerleri ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin türünü belirler ve sıfır yük noktası (pzc), adsorpsiyon mekanizmasını doğru bir şekilde tahmin etmektedir. Katyonik safsızlıklar söz konusu olduğunda, pH > pHpzc ise adsorpsiyon uygundur, buna karşılık, anyonik safsızlıklar için pH < pHpzc ise adsorpsiyon uygundur.

Çözelti pH' ın (%) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK sorbent üzerindeki etkisini araştırmak için 2.0 ile 9.0 değerleri arasında değişen başlangıç pH değerlerinde, 25-150 mg/L konsantrasyonda ve sıcaklık değeri 298 K olan MM çözeltileri hazırlanmıştır. Ph2in adsorpsiyon verimine etkisini gösteren grafik Şekil 6.6'da gösterilmektedir.

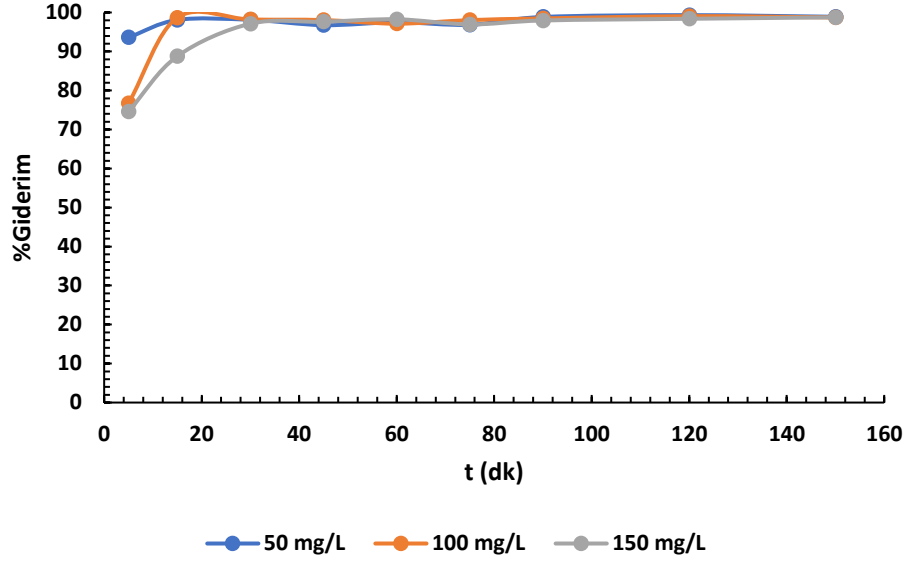


**Şekil 6.5.** Metilen Mavisinin adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi (MM başlangıç konsantrasyonu: 50-150 mg/L, Sıcaklık: 298 K, Temas süresi: 60 dakika, Adsorban dozu: 0,1 g/L)

Şekil 6.5’de gösterilen pH % giderim grafiğine göre MM’nin asidik koşullar altında uzaklaştırılması, bazik koşullarla karşılaştırıldığında nispeten daha düşük olduğu görülmüştür (%66,36-%99,82 aralığı). Bunun nedeni adsorban yüzeyine  $H^+$  iyonlarının istilası ve dolayısıyla MM tutulmasının azalması olabilir [183]. 3 farklı başlangıç konsantrasyonları için en yüksek adsorpsiyon verimleri pH 7 değerinde elde edilmiştir. Bu sebeple optimum pH değeri olarak pH 7,0 seçilmiş ve sonraki tüm deneylerde kullanılmıştır. MM giderimi için literatürde benzer sonuçlar bulunmaktadır [184].

### 6.3. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Denge süresi, safsızlık içeren çözeltilerin arttırılmasında dikkat edilen parametrelerden biridir [185]. Temas süresinin MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Şekil 6.6’da gösterilmiştir. Deneyler, pH 7’ de ve dört farklı başlangıç konsantrasyonunda ve 50-150 mg/L arasında optimum dozajda gerçekleştirildi.



**Şekil 6.6.** Karıştırma süresinin MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi (MM konsantrasyonu: 50-150 mg/L, Sıcaklık: 298 K, Adsorban dozajı: 0,1 g/L).

Şekil 6.6. deneylerden elde edilen sonuçlarla birlikte başlangıç konsantrasyonu dört farklı % uzaklaştırma ve temas süresi grafiğini gösterir. Temas süresi arttıkça % giderim artmış ve belli bir süre sonra boya tutma oranı sabitlenmiştir. % uzaklaştırma ilk 20 dakikaya kadar arttı ve 30 dakika sonunda değer sabitlendi. Tüm bu bilgiler doğrultusunda da dört farklı başlangıç konsantrasyonu için optimum süre 30 dakika olarak bulunmuştur. Daha sonraki çalışmalarda optimum süre 30 dakika ile devam ettirilmiştir.

#### 6.4. Adsorpsiyon Kinetiği

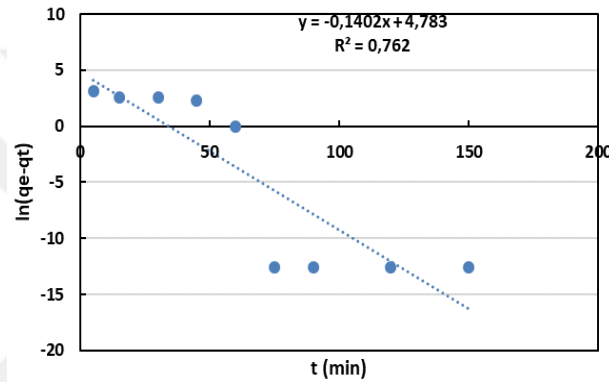
Adsorpsiyon kinetiği, adsorbe edilen maddenin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu sırasında hangi mekanizmaların rol oynadığını belirlemek için kullanılmaktadır. Kinetik eğrilerin incelenmesi, adsorpsiyon mekanizmasındaki belirleyici anahtar adım olan  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  stabilitesi ve dengeye ulaşmak için gereken süre hakkında veriler sağlar [179]. Çalışmamız, MM çıkarma işleminin arkasındaki kinetiği anlamak ve kinetik verileri analiz etmek amacıyla yalancı birinci ve sözde ikinci dereceden modeller kullandı. Deney, 250 mL'lik bir şişede, başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L<sup>-1</sup> olan 100 mL sulu MM çözeltisine 0.1 g L<sup>-1</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  eklenerek gerçekleştirildi. pH, numunenin 500 ppm'de ve oda sıcaklığında ( $25 \pm 2$  °C) sürekli karıştırılmasıyla 7.0'a ayarlandı. Temas süresinin adsorpsiyona etkisini belirlemek için 100 mL MM 100 mg/L<sup>-1</sup> çözeltisi ile  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  (0,1 g) numuneleri yapılmıştır. Numuneler belirlenen

zaman aralıklarında alınmış, 0.22 mm PTFE şırınga filtresi ile filtrelenmiş ve daha sonra spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden denklemler sırasıyla denklem 6.1. ve 6.2. 'de gösterilmiştir.

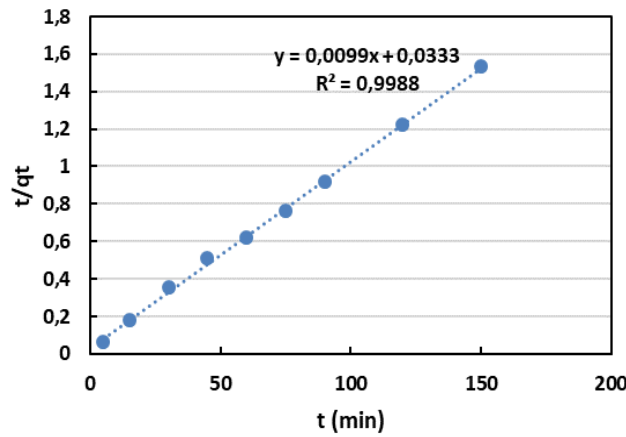
$$\ln(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{k_2} \quad (6.1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_t} \quad (6.2)$$

Burada  $q_e$  ve  $q_t$  sırasıyla denge süresinde (dk) adsorbe edilen malzeme miktarlarıdır ( $\text{mg/g}$ );  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) birinci dereceden kinetik sabittir ve  $k_2$  yalancı ikinci dereceden kinetiktir ( $\text{g/mg}^{-1}$ ).



(a)



(b)

**Şekil 6.7.** (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK kompozit üzerinde MM adsorpsiyonu için elde edilen yalancı 1. derece kinetik modelleme sonuçları (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK kompozit üzerinde MM adsorpsiyonu için elde edilen yalancı 2. derece kinetik modelleme sonuçları (Başlangıç MM konsantrasyonu:  $100 \text{ mg/L}^{-1}$ , adsorban dozu:  $0.1 \text{ g L}^{-1}$ , sıcaklık:  $298\text{K}$ ).

Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden profiller (Şekil 6.7.(a-b)) ve kinetik özellikler (Tablo 6.2.) gösterilmektedir. MM boyasının Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK üzerine adsorpsiyonunun Pseudo birinci dereceden modele uyduğunu yansıtır çünkü Pseudo ikinci dereceden hesaplanan R<sup>2</sup> değeri uygulanan diğer modelden daha yüksektir. Ayrıca, deneysel q<sub>e</sub> değerleri, elde edilen hesaplanan q<sub>e</sub> ((q<sub>ecal</sub>) değerleri ile tatmin edici bir şekilde uyum sağlamıştır.

**Tablo 6.2.** Yalancı 1. ve 2. dereceden kinetik modellere göre belirlenen kinetik sonuçlar

| Pseudo 1 <sup>st</sup> order |                                   |                                          |                | Pseudo 2 <sup>nd</sup> order                            |                                          |                |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------|
| q <sub>e exp</sub>           | k <sub>1, min</sub> <sup>-1</sup> | q <sub>ecal</sub> (mg /g <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | q <sub>ecal</sub> (mg /g <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| 97,96                        | 0,1402                            | 119,46                                   | 0,76           | 0,03                                                    | 101,01                                   | 0,99           |

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK Pseudo 1 ve Pseudo 2 sonuçları Tablo 6.2'de verilmiştir. Tablo 6.2'de deneysel olarak ideal koşullarda verilen adsorpsiyon kapasitesi (q<sub>eexp</sub>) değeri, hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q<sub>ecal</sub>) değerine yakın olmalıdır. Tablo 6.2'de q<sub>eexp</sub> ve q<sub>ecal</sub> arasındaki fark ve korelasyon katsayısı değerinin 1'e yakın olmaması nedeniyle adsorpsiyon işlemi yalancı 1. mertebe hız gereksinimlerine uymamaktadır [179]. Öte yandan, yalancı 2. dereceden kinetik model ile çok yüksek bir korelasyon katsayısı elde edildi.

### 6.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik çalışmada Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) parametrelerindeki değişimler denklemler (6.3 ve 6.4) kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca ΔG° parametresi denge zaman dağılım sabiti (K<sub>L</sub>) dikkate alınarak hesaplanır.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_L \quad (6.3)$$

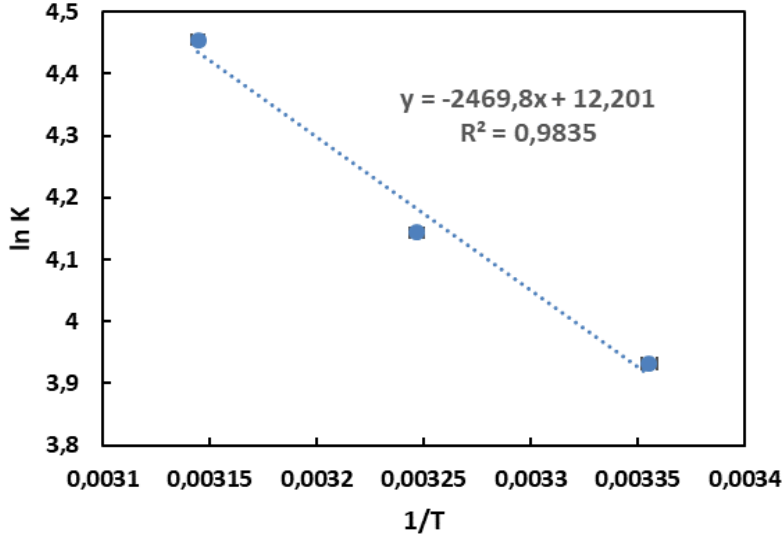
Denklemde R gaz sabitidir (8.314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), T sıcaklıktır ve K<sub>L</sub> katı ve sıvı fazlar arasındaki dengede boya dağılımını yansıtan termodinamik denge sabitidir. Denge sabiti (K<sub>L</sub>), denklem 6.4'deki gibi hesaplanır.

$$K_L = \frac{q_e}{C_e} \quad (6.4)$$

Van't Hoff denklemi 6.5.' de verilmiştir.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (6.5)$$

$\Delta H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>) ve  $\Delta S^\circ$  (J/mol K) değerleri,  $\ln K_d - 1/T$ , [186]. Şekil 6.9.'de gösterilmiştir. Şekil 6.8. 'deki termodinamik değerler üzerinden hesaplanan parametreler Tablo 6.3'te sunulmuştur.



**Şekil 6.8.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK üzerinde MM boya adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği (adsorban dozu 0,1 g L<sup>-1</sup>, pH 7 çözelti hacmi 100 mL ve çalkalama hızı 250 ppm).

Tablo 6.3. hesaplanan termodinamik parametreleri göstermektedir. Tablo 6.3.,  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değerlerinin (298–318) K sıcaklık aralıklarında Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK tarafından MM boya adsorpsiyonuna ait olduğunu göstermektedir.

**Tablo 6.3.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK üzerinde MM boya adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

| Sample                            | T (K) | $\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | $\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|-------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| AC/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 298   | -9.74                                    | 0.101                                                    | 20.40                                    |
|                                   | 308   | -10.60                                   |                                                          |                                          |
|                                   | 318   | -11.77                                   |                                                          |                                          |

Tablo 6.3'ten görülebileceği gibi,  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değeri, MM'nin adsorpsiyon işleminin katı/sıvı arayüzünde artan rasgeleliği gösterir.  $\Delta G^\circ$ 'nin hesaplanan negatif değerleri, MM'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK sisteminde adsorpsiyonunun kendiliğinden ve termodinamik olarak uygun olduğunu göstermektedir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile yapılan MM adsorpsiyon çalışmasında  $\Delta H^\circ$  değeri 20.40 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu durumda Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK kullanan adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal olabileceği

düşünülmektedir. Literatürde metilen mavisi boya adsorpsiyonu için benzer sonuçlar bildirilmiştir [183, 187].

## 6.6. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon izotermi, adsorbanlar ve adsorbatlar arasındaki etkileşimleri ve çözünenlerin katı ve sıvı fazlar arasındaki dağılımını araştırmak için kullanılır. Adsorban kullanımının optimize edilmesi çok önemli bir uygulamadır [188]. Adsorpsiyon sisteminin reaksiyon mekanizması, bazı teorik veya ampirik modellerle çıkarılabilir. Belirli bir sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesi ile adsorbat denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi incelemek için yaygın olarak Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılır. Bu çalışmada 0,1 g L<sup>-1</sup> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK aktif karbon ve 100 mL farklı başlangıç MM konsantrasyonları (50-500 mg /L<sup>-1</sup>) kullanılarak, denge konsantrasyonları ile elde edilen miktar arasındaki ilişki gösterilerek izotermi kullanılmaktadır. Adsorbat birimi başına adsorbe edilen madde. Adsorban birimi başına MM miktarı arasındaki bağıntı için Langmuir ve Freundlich izoterm modeli kullanılarak modelleme yapılmıştır [189]. Bu modelin lineer formülü 6.6.'da sunulmuştur.

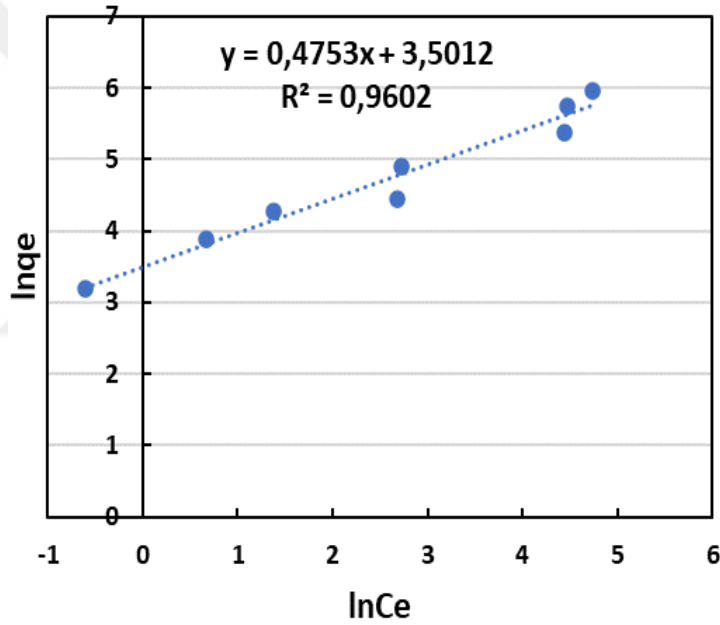
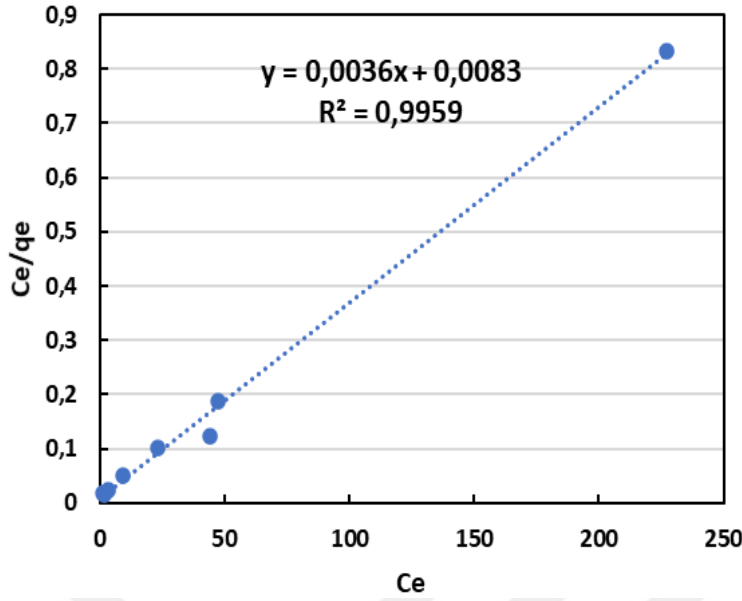
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L} \frac{1}{q_m} \quad (6.6)$$

C<sub>e</sub>, adsorpsiyondan sonra çözeltideki adsorbat konsantrasyonu (mg /L<sup>-1</sup>), q<sub>e</sub>, adsorban üzerinde adsorbe edilen miktar (mg/ g<sup>-1</sup>), K<sub>L</sub> izoterm katsayısı (L /mg<sup>-1</sup>), q<sub>max</sub> (mg/ g<sup>-1</sup>), adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesidir.

Freundlich izoterm modeli, adsorban yüzeyinin adsorban molekülleri tarafından çok katmanlı olduğunu varsayar. Bu doğrusal formül 6.7'de sunulmuştur.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} C_e \quad (6.7)$$

Formülde, q<sub>e</sub>, adsorbanın yüzeyindeki adsorbatın denge konsantrasyonunu (mg/ g<sup>-1</sup>), C<sub>e</sub>, çözeltideki adsorbatı (mg/ L<sup>-1</sup>) temsil eder, K<sub>f</sub> ve n, Freundlich sabitleridir. Adsorbent birimi başına MM miktarı arasındaki ilişkiyi göstermek için Langmuir ve Freundlich izoterm modeli kullanılarak modelleme yapıldı. Bu modeller Şekil 6.9.'da gösterilmiştir.



**Şekil 6.9.** Metilen mavisinin  $Fe_3O_4$ -AK üzerine adsorpsiyonu için elde edilen a) Langmuir ve b) Freundlich izoterm grafikleri (pH:7, Sıcaklık: 298-318 K, Adsorban dozu: 0,1 g/L).

Bu çalışmada  $0,1 \text{ g L}^{-1}$   $Fe_3O_4$ -AK aktif karbon ve 100 mL farklı başlangıç MM konsantrasyonları ( $50\text{-}500 \text{ mg/ L}^{-1}$ ) kullanılarak, ulaşılan denge konsantrasyonları ile adsorbe edilen madde miktarı arasındaki ilişkiyi ortaya koyarak izotermeler kullanılmalıdır. Adsorbent birimi başına MM miktarları arasındaki ilişkiyi göstermek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak modelleme yapılmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabiti aşağıdaki şekilde Tablo 6.4'te sunulmaktadır.

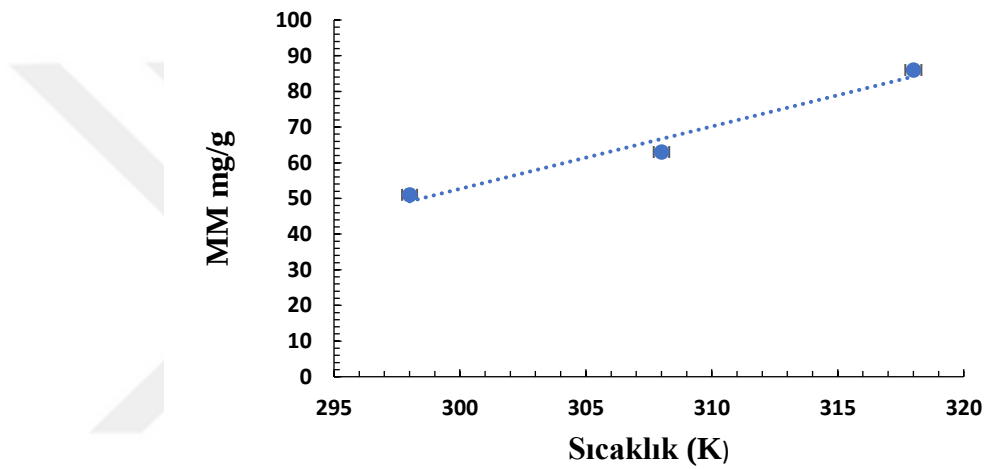
**Tablo 6.4.** Langmuir ve Freundlich İzotermi Denklemleri Parametreleri

| Sample                             | $q_m(\text{mg/g})$ | $b(\text{l/mg})$ | $R^2$ | $K_f$ | $n(\text{l/mg})$ | $R^2$ |
|------------------------------------|--------------------|------------------|-------|-------|------------------|-------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK | 277.77             | 0.43             | 0.996 | 33.15 | 2.10             | 0.961 |

### 6.7. Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklığın (298-318 K) MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, 100 mg/L konsantrasyonda 0.1 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK adsorban ve MM çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Şekil 6.10'da

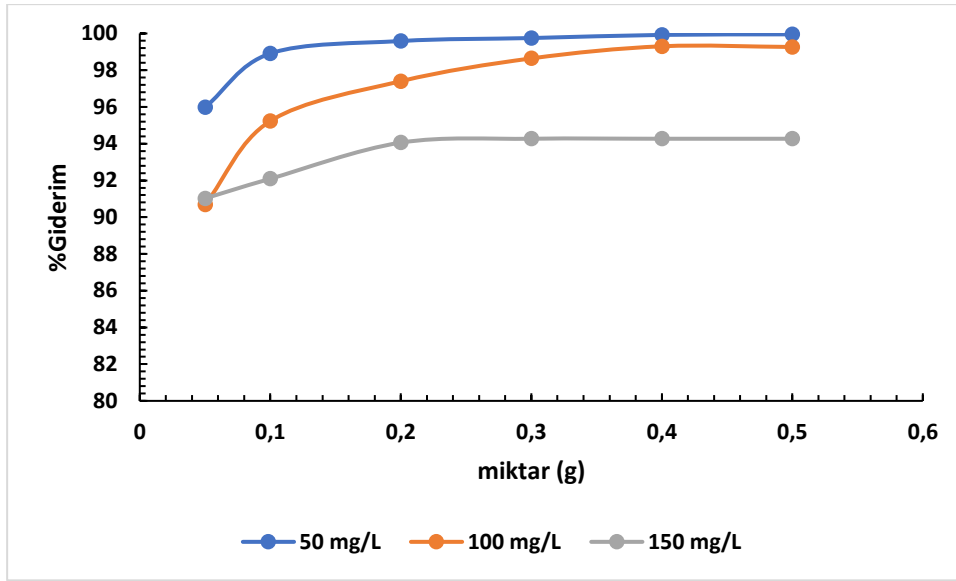
Metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi grafiği görülmektedir.

**Şekil 6.10.** Metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 6.10. sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK üzerine adsorbe edilen MM miktarının sıcaklık birlikte artış olduğu görülmektedir. MM, düşük sıcaklıklarda daha karardır. Büyük hacime sahip boyar madde MM moleküllerinin sıcaklığa bağlı hareketindeki artıştan kaynaklanmaktadır [190]. Bu sonuç, MM adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir [191].

### 6.8. Adsorban Doz Etkisinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Şekil 6.11. Metilen mavisi uzaklaştırma verimine adsorban doz etkisi grafiği görülmektedir.



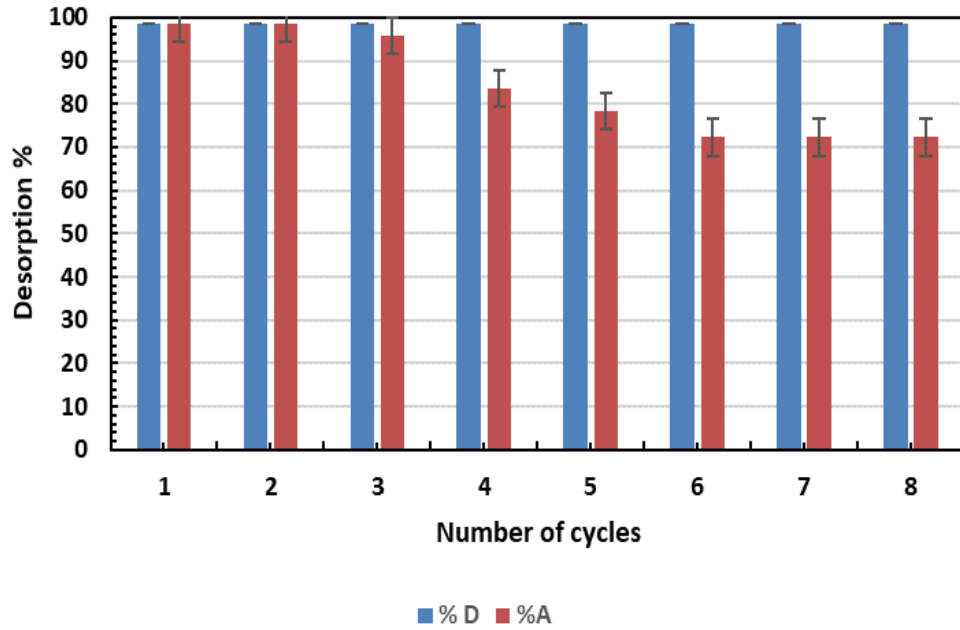
**Şekil 6.11.** Metilen mavisi uzaklaştırma verimine adsorban doz etkisi (sıcaklık: 298 K ve pH: 7)

Şekil 6.11’de MM uzaklaştırma verimine adsorban doz etkisi grafiği görülmektedir. Çözeltiye ilave edilecek adsorbent miktarı, adsorpsiyon verimini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Kullanılacak daha düşük adsorban miktarı, maksimum adsorpsiyon verimini azaltabilir. Çözeltiye eklenen adsorbent miktarı artarsa çözeltide topaklanmaya sebep olur buda adsorpsiyon verimini düşürebilir [192]. Adsorban miktarının MM’nin  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  ile adsorpsiyonuna etkisi 50-150 mg/L arasında dört farklı başlangıç boya konsantrasyonunda, 298 K sıcaklıkta, pH 7’ de 30 dakika temas süresinde ve 150 ppm çalkalama hızında incelenmiştir. Adsorban miktarı 0,05-0,5 g/mL aralığında değiştirildi. Adsorban miktarının  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  nanokompozitlerinin MM adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Şekil 6.11. incelendiğinde farklı konsantrasyonlarda, farklı miktarlarda adsorban verimi incelenmiştir. % giderime 50 mg/L için bakıldığında verim 0,1 g da optimum değere ulaştığı görülmüştür. 100 mg/L’ ye bakıldığında verimin 0,3 grama kadar arttığı daha sonraki artan miktarlarda veriminin sabit kaldığı görülmüştür. 150 mg/L de ise giderimin 0,2 grama kadar arttığı saha sonrada sabitlendiği görülmüştür.

#### 6.9. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ Adsorban ile Adsorbe Edilen MM Rejenerasyonu

Hem katyonik hem de anyonik boyalar, adsorban malzemeler kullanılarak sulu çözeltilerden çıkarılabilir. Bununla birlikte, adsorban doygunluktan sonra sona erdiğinden, bazı çevresel kaygılar nedeniyle kullanımları sınırlı olabilir. Desorbe edici

boya molekülleri ve rejenere edici adsorbanlar, kullanılmış adsorbanların atılması için alternatif yaklaşımlardır [193]. MM desorpsiyon verimliliği, dört farklı konsantre elüent kullanılarak araştırıldı: 0.1 M NaOH, 0.2 M NaOH, 0.1 M HCl ve 0.2 HCl. Desorpsiyon verimi sırasıyla %73,42, %78,7, %89,16 ve %98,56 olarak belirlendi. Bu sonuçlardan neticesinde görülebileceği gibi, maksimum desorpsiyon verimi 0,2 M HCl çözeltisi ile elde edilmiş ve bu nedenle optimum elüent olarak seçilmiştir. Yeniden kullanılabilirlik performansı, temizlik işlemleri için önemli kriterlerden biridir. 0.2 M HCl elüenti için adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi izlendi ve kontrol edildi. Bu önemli özellik dikkate alınarak, MM'nin su ortamından uzaklaştırılması için  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  adsorbentinin yeniden kullanım performansını belirlemek için sekiz döngülü bir adsorpsiyon/desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her döngü için yeniden kullanılabilirlik verimi (%) Şekil 6.12.'de gösterilmiştir.



**Şekil 6.12.** Sekiz adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü için yeniden kullanılabilirlik verimi (%) (298 K, adsorban dozu: 0,10 g 0,1 L<sup>-1</sup>, pH: 7)

İlk dört döngü sırasında adsorpsiyon etkinliğinde sadece yaklaşık %15 azalma meydana geldi ve desorpsiyon etkinliği neredeyse sabit olmasına rağmen, 8. döngüden sonra yaklaşık %27'ye ulaştı. Ürettiğimiz adsorbentin kapasitesindeki azalma, çevrim işlemi sırasında adsorpsiyon bölgelerinin kısmen devre dışı kalmasından kaynaklanıyor olabilir. Sonuç olarak, geliştirilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$  adsorbentinin MM'nin

sulu ortamdan uzaklaştırılması sırasında pozitif bir yeniden kullanım performansı sergilediği açıkça görülmektedir.

MM'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu ve çıkarılması için uygun olduğu da gösterilmiştir. Tablo 6.5., MM adsorpsiyon kapasitelerinin literatürdeki farklı adsorbanlar ile karşılaştırmasını göstermektedir.

**Tablo 6.5.** Literatürde bildirilen farklı adsorban türlerinin MM adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması.

| Adsorbent                                    | $q_{max}$<br>(mg /g) | Isotherm | Adsorption<br>Kinetic  | Ref.       |
|----------------------------------------------|----------------------|----------|------------------------|------------|
| Mikroalg                                     | 297,1                | Langmuir | Pseudo-second<br>order | [189]      |
| Mangosteen aktif<br>karbonu (MSPAC)<br>soyar | 163,6                | Langmuir | Pseudo-second<br>order | [179]      |
| Aktif karbon<br>(MSMPAC)                     | 232,8                | Langmuir | Pseudo-second<br>order | [194]      |
| Ponza Tozu                                   | 35,71                | Langmuir | Pseudo second<br>order | [195]      |
| Pomelo meyve<br>kabuğu                       | 218,5                | Langmuir | Pseudo-second<br>order | [196]      |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AC           | 277,77               | Langmuir | Pseudo-second<br>order | Bu çalışma |

## 7. BÖLÜM TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışma da metilen mavisi katyonik boyasını sulu çözeltilerden çıkarmak için bir Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK adsorbanı etkili bir şekilde kullanılmıştır. Adsorban hazırlanırken Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK manyetik nano partikülleri, Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup>'ün kimyasal çökeltme yöntemi kullanılarak sentezlendi. AK ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK adsorbanlarının SEM/EDS, FTIR ve XRD karakterizasyon sonuçları kompozitin başarıyla hazırlandığını gösterdi. Uygulanan deneysel çalışmada karıştırma hızı, temas süresi, adsorban dozu, başlangıç konsantrasyonu ve pH gibi çeşitli adsorban parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Langmuir ve Freundlich denklemlerinin değerlerinin AK'nin MM adsorpsiyon çalışmalarından hesaplandı. Farklı pH değerlerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH 7,0 olarak bulunmuştur. Optimum karıştırma süresinin 30 dakika, adsorban dozajının 0,1 g/100 mL ve sıcaklığın 318 K olduğu belirlendi. Yapılan kinetik çalışmalar da adsorpsiyon deneyleri, yalancı ikinci dereceden modelin kinetik alım özelliklerinin en iyi tanımını sağladığı görülmüştür. Dengedeki adsorpsiyon sonuçlarının ise maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q<sub>max</sub>) 277,7 mg /g<sup>-1</sup> olduğu Langmuir modeliyle açıklandığını gösterdi. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon işleminin doğada endotermik olduğunu ve kendiliğinden bir adsorpsiyon işlemi olduğunu göstermektedir. Çalkalamalı sistemde adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sekiz kez tekrarlanmıştır. Sekizinci döngüden sonra bile iyi bir iyileşme performansına sahip olduğu gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, hazırlanan AK ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK adsorbent malzemelerinin, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliği, doğal kaynak gereksinimi ve düşük maliyet gibi bazı avantajlı özelliklerinden dolayı MM' nin sulu çözeltilerden etkili bir şekilde uzaklaştırılması için iyi bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Mahmoodi, M.N., Arami, M., Limaee, N.Y., Gharanjig, K., Ardejani, F.D. (2006). Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp.* 290(1–3):125–131.
- [2] Mahmoodi, N.M., Limaee, N.Y., Arami, M., Borhany, S., Taheri, M.M. (2007). Nanophotocatalysis using nanoparticles of titania mineralization and finite element modelling of solophenyl dye decolorization. *J Photochem Photobiol A.* 189(1):1–6.
- [3] Hamd, A., Dryaz, A.R., Shaban, M., AlMohamadi, H., Abu Al-Ola, K.A., Soliman, NK., Ahmed SA. (2021). Fabrication and application of zeolite/acanthophora spicifera nanoporous composite for adsorption of Congo Red dye from wastewater. *Nanomaterials.* 11(9):2441–2461.
- [4] Osagie, C., Othmani, A., Ghosh, S., Malloum, A., Esfahani, Z.K., Ahmadi, S. (2021). Nanoteknoloji yoluyla sulu ortamdan boya adsorpsiyonu: bir inceleme *J. Malzeme Arş. Teknoloji,* 14, s. 2195 – 2218.
- [5] Shi, X.R., Chen, X.L., Hao, Y.L., Li, L., Xu H.J., Wang, M.M. (2018). Domates sosunda altı Sudan boyasının hızlı ve verimli katı faz ekstraksiyonu için manyetik metal-organik çerçeveler *J. Kromatografi. B,* 1086, s. 146 – 152.
- [6] Zhu, G., Fang, H., Xiao, Y. ve Hursthouse, A.S. (2020). Kimyasal oksidasyon ile boya bozulmasının araştırılması için floresan spektroskopisinin uygulanması. *Journal of Floresan,* 30, 1271-1279.
- [7] Naushad, M., Alqadami, A.A, AlOthman, Z.A, Alsohaimi, I.H, Algamdi, M.S. ve Aldawsari, A.M. (2019). Arginin modifiye aktif karbon kullanılarak sulu ortamdan katyonik boyanın uzaklaştırılmasına yönelik adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları. *Journal of Molecular Liquids,* 293, 111442.
- [8] Dhar, L., Hossain, S., Rahman, M.S, Quraishi, S.B, Saha, K., Rahman, F., & Rahman, M.T. (2021). Sentetik atık sudan grafen oksit korumalı Mg-Al katmanlı çift hidroksit ile metilen mavisinin adsorpsiyon mekanizması. *Journal of Physical Chemistry A,* 125 (4), 954-965.
- [9] Tatlı, İ. A., (2003). “Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- [10] Nešić, A.R., Velickovic, S. J., Antonovic, D. G. (2013). Modification of chitosan by zeolite A and adsorption of Bezactive Orange 16 from aqueous solution. *Composites Part B* 53: 145-151.

- [11] Fernandes, C.D., Nascimento, V.R.S., Meneses, D.B., Vilar, D.S., Torres, N.H., Leite, M.S., Vega Baudrit, J.R., Bilal, M., Iqbal, H.M.N., Bharagava, R.N. (2020). Fungal biosynthesis of lignin-modifying enzymes from pulp wash and *Luffa cylindrica* for azo dye RB5 biodecolorization using modeling by response surface methodology and artificial neural network. *J Hazard Mater.* 399:123094.
- [12] Mokhtari, H.A., Bagheri, M., Mirbagheri, S.A., Akbari, A. (2020). Performance evaluation and modeling of an integrated municipal wastewater treatment system using neural networks. *Water Environ J.* 34(S1):622–634.
- [13] Jack Clifton, II. ve Leikin, J.B. (2003). Metilen mavisi. *Amerikan terapötik dergisi*, 10 (4), 289-291.
- [14] Ginimuge, P. R., & Jyothi, S. (2010). Methylene blue: revisited. *Journal of Anaesthesiology Clinical Pharmacology*, 26(4), 517-520.
- [15] Senthilkumar, S., Varadarajan P.R., Porkodi, K., Subbhuraam, C.V. (2005). Adsorption of methylene blue onto jüte fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, *Journal of Colloid Interface Science* 284,78-82.
- [16] Kumar, P.S., Romalingam, S., Sathishkumar, K. (2011). Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbents, *Korean Journal of Chemical Engineering* 28 (1), 149–155.
- [17] Thakkar, H., Bhatt, M., & Thakore, S. (2023). Barbituric acid derived covalent organic framework and its CNT composite as high-performance adsorbents for organic dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 109890.
- [18] Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., Velan, M. (2006). Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macroalga *Azolla filiculoides*: batch and column studies, *Dyes Pigments* 71, 77-82.
- [19] Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A., J.D. Fabris, J.D., Garg, V., Sapag, K., Lago, R.M. (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Carbon* 40 (12), 2177–2183.
- [20] Altintig, E., Kirkil, S. (2016). Preparation and properties of Ag-coated activated carbon nanocomposites produced from wild chestnut shell by  $\text{ZnCl}_2$  activation, *Journal of Taiwan Institute Chemical Engineering* 63, 180–188.
- [21] Altintig, E., Arabaci, G., Altundag, H. (2016). Preparation and characterization of the antibacterial efficiency of silver loaded activated carbon from corncobs, *Surface and Coatings Technology* 304, 63-67.
- [22] Karacetin, G., Sivrikaya, S., Imamoglu, S. (2014). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 110, 270-276.
- [23] Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K., Bagheri, A.R., Ghadei, M., Asfaram, A., Hajati, S., Bazrafshan, A.A. (2016). Rapid adsorption of ternary dye pollutants onto copper (I) oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Experimental optimization via response surface methodology, *Journal of Chemical Engineering* 4, 1769-1779.

- [24] Mahmoud, M.E., Nabil, G.M., El-Mallah, N.M., Kara, S.B. (2006). Assessment of the adsorptive color removal of methylene blue dye from water by activated carbon sorbent-immobilized sodium decyl sulfate surfactant, *Desalination and Water Treatment* 57, 8389-8405.
- [25] Ai, L., Zhang, C., Liao, F., Wang, Y., Li, M., Meng, L., Jiang, J. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis, *Journal of Hazardous Materials* 198, 282-290.
- [26] Chen, C., Hu, J., Shao, D., Li, J., Wang, X. (2009). Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II), *Journal of Hazardous Materials* 164 (2–3) 923–928.
- [27] Almeida, C.A.P., Dos Santos, A., Jaerger, S., Debacher, N.A. (2010) NP Hankins Mineral waste from coal mining for the extraction of astrazon red dye from aqueous solutions *Desalination*, 264, p. 181 – 187.
- [28] Ai, L., Zhou, Y., Jiang, J. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance. *Desalination* 266, 72–77.
- [29] Bao, X., Qiang, Z., Chang, J.H., Ben, W., Qu, J. (2014). Synthesis of carboncoated magnetic nanocomposite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at C) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water. *J. Environ. Sci. (China)* 26, 962–969.
- [30] Juang, R.S., Yei, Y.C., Liao, C.S., Lin, K.S., Lu, H.C., Wang, S.F., Sun, A.C. (2018). Synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /activated carbon nanocomposites with high surface area as recoverable adsorbents. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 90, 51–60.
- [31] Lompe, K.M., Menard, D., Barbeau, B. (2017). The influence of iron oxide nanoparticles upon the adsorption of organic matter on magnetic powdered activated carbon. *Water Res.* 123, 30–39.
- [32] Ma, J., Sun, S., Chen, K. (2017). Facile and scalable synthesis of magnetite/carbon adsorbents by recycling discarded fruit peels and their potential usage in water treatment. *Bioresour. Technol.* 233, 110–115.
- [33] Murray, H.H. (2000). Tradial and new applications for kaolin, smectite and alygorskite: a general overview. *Appl. Clay Sci.* 17, 207 – 221.
- [34] Guo, Y. P., Zhao, J. Z., Zhang, H., Yang, S. F., Wang, Z. C. (2005). The adsorption of colored dyes by rice husk-based porous carbons. *Dyes Pigments.* 51: 25-40.
- [35] Ranjithkumar, V., Sangeetha, S., Vairam, S. (2014). Synthesis of magnetic activated carbon /  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite and its application in the removal of acid yellow 17 dye from water. *J. Hazard. Mater.*, 273: 217-235.
- [36] Balaji, R., Sasikala, S., Muthuraman, G. (2014). Removal of iron from drinking / ground water by using agricultural waste as natural adsorbents, *Int. J. Eng. Inn. Technol.* 3 (12), 43–46.
- [37] Nassar, M.M., Ewida, K.T., Ebrahiem, E.E., Magdy, Y.H., Mheaedi, M.H. (2004). Adsorption of iron and manganese using low cost materials as adsorbents, *J. Environ. Sci. Heal.* 39, 421–434,

- [38] Nur-E-Alam, M., Abu Sayid Mia, M., Ahmad, F., Mafizur Rahman, M. (2018). Adsorption of chromium (Cr) from tannery wastewater using low-cost spent tea leaves adsorbent, *Appl. Water Sci.* 8 (5), 1–7.
- [39] Kamaraj, M., N.R. Srinivasan, Assefa, G., Adugna, A.T., Kebede, M. (2020). Facile development of sunlit ZnO nanoparticles-activated carbon hybrid from pernicious weed as an operative nano-adsorbent for removal of methylene blue and chromium from aqueous solution: extended application in tannery industrial wastewater, *Environ. Technol. Innov.* 17, 100540.
- [40] Özcan, A.S., Özcan, A., (2004), Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 39– 46.
- [41] Pant, B., Ojha, G. P., Acharya, J., & Park, M. (2023). Preparation, characterization, and electrochemical performances of activated carbon derived from the flower of *Bauhinia variegata* L for supercapacitor applications. *Diamond and Related Materials*, 110040.
- [42] Patrick, J.W. (1995). *Porosity in Carbons*, Edward Arnold, Great Britain, 209-253.
- [43] Beton, İ. (2011). Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonunda CO<sub>2</sub> Adsorpsiyonun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [44] Kütahyalı, C. (2002). Mangal kömüründen üretilen aktif karbon kullanılarak uranyum'un selektif adsorpsiyonunun ve uygulama alanlarının incelenmesi. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [45] McDougall, G.J. (1991). The physical nature and manufacture of activated carbon. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 91(4), 109-120.
- [46] Gökçe, Y. (2014). Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [47] Menendez-Diaz, J., Martin-Gullon, I. (2006). Types of carbon adsorbents and their production, in *Interface science and technology*, Elsevier. s. 1-47.
- [48] Bandosz, T.J. ve Ania, C.O. (2006). Surface chemistry of activated carbons and its characterization, In: *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Interface.
- [49] Biscoe, J., Warren, B. (1942). An x-ray study of carbon black, *Journal of Applied Physics*, 13(6): 364-371.
- [50] Bansal, R. C., Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*, CRC Press Taylor&Francis Group, USA.
- [51] Küçükgül, E. Y. (2004). “Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi”, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(3):41-56.
- [52] Şamdan, C.A., (2013). Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi. Yüksek lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- [53] Addoun, A., Dentzer, J., Ehrburger, P. (2002). Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates. *Carbon*, 40: 1140-1143.
- [54] Gündüzoğlu, G. (2008). Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 133.
- [55] Valsamak, S. And Simitzis, J. (2000). Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained from Precursors of Olive Stones with Novalac Resin, 1st Carbon Conference on Carbon, Vol II, Berlin, Germany.
- [56] Avcı, A.Ö. (2008). Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [57] Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almedia, M. F., Riviera-Utrilla, J., Sanchez-Polo. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Environ. Manage.*, 85: 833-846.
- [58] Bandosz, T.J. (2006). Çevresel İyileştirmede Aktif Karbon Yüzeyler, s. 571.
- [59] Aygün, A. (2002). Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin incelenmesi, İ.T.Ü., Yüksek Lisans Tezi. İstanbul.
- [60] Pallarés, J., González-Cencerrado, A., Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam, *Biomass and Bioenergy*, 115: 64-73.
- [61] Güngör, C. (2010). Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [62] Girgis B. S., Khalil L. B., Tawfik T.A.M. (2002). Porosity Development in Carbons Derived from Olive Oil Mill Residue Under Steam Pyrolysis, *Journal of Porous Materials*, 9, 105–113.
- [63] Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W., Mjalli, F.S. (2010). Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by  $ZnCl_2$  and physical activation for methane adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 197–203.
- [64] Budinova, T., Ekin, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V., Goranova, M. (2006). Characterization and application of activated carbon produced by  $H_3PO_4$  and water vapor activation, *Fuel, Processing Technology*, 87, 899–905.
- [65] Mahapatra, K., Ramteke, D.S., Paliwal, L.J. (2012). Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 79–86.
- [66] Nabais, J.V., Carrott, P., Ribeiro Carrott, M.M.L., Luz, V., Ortiz, A.L. (2008). Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp, *Bioresource Technology*, 99, 7224–7231.

- [67] Akikol, İ. (2005). Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [68] Bagheri, S., Julkapli, N.M. (2016). Effect of hybridization on the value-added activated carbon materials, *International Journal of Industrial Chemistry*, 7, 249–264.
- [69] Muñoz, Y., Arriagada, R., Soto-Garrido, G., García, R. (2003). Phosphoric and boric acid activation of pine sawdust, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 78(12): 1252-1258.
- [70] Park, S.J. ve Jung, W. Y. (2002). Preparation of Activated Carbons Derived From KOH Impregnated Resin. *Carbon* 40, 2021-.
- [71] Marsh, H., Yan, D.S. ve Wennerberg, A. (1984). Formation of Activated Carbon From Cokes Using Potassium Hydroxide. *Carbon* 22, 603.
- [72] Hendawy, A.N. (2003). Influence of HNO Oxidation on The Structure And Adsorptive Properties Of Corncob-Based Activated Carbon. *Carbon* 41, 713—722.
- [73] Alvim Feraz, M.C.M. ve Cabral Monteiro, J.L. (2000). Impregnated Active Carbons Produced With Almond Shells-Influence of Impregnation Methodology. *Fuel* 79, 645-650.
- [74] Zhu, H. Y., Fu, Y. Q., Jiang, R., Xiao, L., Zeng, G. M., Zhao, S. L., Wang, Y. (2011). Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  /activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.*, 173: 494-502.
- [75] Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., & Gómez-Serrano, V. (2012). Havada fiziksel aktivasyon ile kiraz çekirdeklerinden aktif karbon hazırlanması.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile kimyasal karbonizasyonun etkisi. *Analitik ve uygulamalı piroliz dergisi*, 94, 131-137.
- [76] Çetinkaya, M.Ş., Alma, M.H., Salan, T. ve Ulgur, F. (2014). Atık Çam Fıstığı Kabuğunun Fiziksel ve Kimyasal Aktivasyon Yöntemi İle Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi. 3rd Internatioal Non-wood Forest Products Symposium.
- [77] Özdemir, O. (2016). Organik tabanlı gaz sensörlerinde adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [78] IUPAC, (1994). (International Union of Pure and Applied Chemistry) Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous Solids. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem*, 66(8), 1739-1758.
- [79] Kar, H. (2010). *Styrax officinalis* L. maki bitkisi tohumlarından aktif karbon üretimi ve Cr (VI) iyonu sorpsiyonunun incelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [80] Aslan, M. (2016). Membran Teknolojileri. TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 286.

- [81] Gergova, K., Eser, S. (1996). Effects of activation method the pore structure of activated carbons from apricot stone. *Carbon*, 34: 879-888.
- [82] Pelekani, C. (1999). VL Snoeyink Doğal suda rekabetçi adsorpsiyon: aktif karbon gözenek boyutunun rolü *Su Çöz.*, 33, s. 1209 – 1219.
- [83] Özçimen, D. (2007). Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. Suarez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascon, J.D.M. (2001). Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63,283–284.
- [84] Suarez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascon, J.D.M. (2001). Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63,283–284.
- [85] Kroschwitz, J. I. (1992). Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. John Wiley&Sons, 4<sup>th</sup>. Ed. Vol.4, 1015-1035.
- [86] Örkün, Y. (2011). Fındık kabuğundan fiziksel ve kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, s. 106.
- [87] Karapınar, H.S. (2018). Yenidünya (*Eriobotrya japonica*) çekirdeğinden aktif karbon üretimi ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü s. 191.
- [88] Marsh, H., Reinoso, F.R. (2006). *Activated carbon*, Elsevier.
- [89] Uzun, I. (2008). Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi (Master's thesis, ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [90] McGill, S. L., Cuylear, C. L., Adolphi, N. L., Osinski, M., Smyth, H. D. C. (2009). Magnetically responsive nanoparticles for drug delivery applications using low magnetic field strengths. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, 8(1): 33-42.
- [91] Qiao, K., Tian, W., Bai, J., Wang, L., Zhao, J., Du, Z., Gong, X. (2019). Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 97: 227-236.
- [92] Loldhia, J., Mandarano, G., Ferris, N.J., EU, Cowell. P. (2010). Development and use of iron oxide nanoparticles (Part 1): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI, *Biomedical Imaging and Intervention Journal*, 6(2), 1-12.
- [93] Nethaji, S., Sivasamy, A., Mandal, A.B. (2013). Preparation and Characterization of Corn Cob Activated Carbon Coated with Nano-Sized Magnetite Particles for the Removal of Cr(VI), *Bioresource Technology*, 134, 94-100.
- [94] Haimour, N.M., Emeish, S. (2006). Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Manangement*, 26: 651-660.
- [95] Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E. (1998). *Boya ve tekstil kimyası ve teknolojisi*. Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.

- [96] Savcı, S. (2005). Basic Blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki m yriophyllu spicatum tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [97] Başer, İ., İnancı, Y. (1990). Boyar madde kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, s. 2115.
- [98] Mohamed, A., Hassaan, Ahmed El Nemr. (Ağustos, 2017). Boyaların Sağlık ve Çevresel Etkileri: Mini İnceleme, American Journal of Environment Science and Engineering. Cilt 1, Sayı 3, s. 64-67. doi: 10.11648/j.ajese.20170103.11
- [99] Ananthashankar, R. (2012). Treatment of textile effluent containing reactive red 120 dye using advanced oxidation, M. Sc, A Thesis, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, 145 p.
- [100] Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, Journal of Environmental Management, vol. 182, sf. 351–366.
- [101] Kocaer, Olcay F., ve Alkan U. (2002). Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7(1), 47-55.
- [102] Kul, A., & Benek, V. (2022). Doğal ve Asitle Aktive Edilmiş Siirt/Koçpınar Kili Kullanılarak Atık Sulardan Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Uzaklaştırılması. Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 7(1).
- [103] Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. Applied Catalysis B: Environmental, 87(3-4), 105-145.
- [104] Oyar, B. (2020). Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak atıksulardan boyarmadde gideriminin araştırılması. Master's Thesis, Sakarya Üniversitesi.
- [105] Katheresan, V., Kansedo, J., and Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review., Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(4), pp. 4676–4697.
- [106] Gireesh, K. M. P. (1996). Chemical treatment of waster for agricultural and industrial usage. The Maharaja Sayajirao University of Baroda, Department of Chemistry, Faculty of Science, Doctoral Thesis
- [107] Rizwan, M., Ali, S., Rizvi, H., Ahmad, R., Shahid, M. J., Siddique, K. (2017). Textile Wastewater Treatment Options. Enhancing cleanup of environmental pollutants, Springer, 183-207.
- [108] Gönüllü, M. T., Göknıl, M. H. ve Toröz, G. (1983). Boya Endüstrisi Kullanılmış Sularının Tasfiyesi, II Ulusal Çevre Sempozyumu, İzmir.
- [109] Chen, L.C. (2000). Effect of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone. Wat. Res. 34 (3), 974.
- [110] He, L. L., Wang, Y. X., Wu, X. X., Liu, X. P., Wang, X., Liu, B., Wang, X. (2015). Enhancement of the Binding Affinity of Methylene Blue to Site I in Human Serum Albumin by Cupric and Ferric Ions., Luminescence, The Journal of Biological and Chemical Luminescence, Vol. 30, pp. (1380-1388).

- [111] Tong, C., Hu, Z. (2011). Methylene Blue as a DNA Probe for a Comparative Study of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  Ions Binding to Calf Thymus DNA., *Journal of Luminescence*, Vol. 131, pp. (2133-2139).
- [112] Prahl, S. (2007). Optical absorption of methylene blue. Oregon Medical Laser Center Web Site. Available online: <https://omlc.org/index.html>
- [113] Yaşar, S. B. ve Özcan M. (2004). Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu ile Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı., *BAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(2):50-5.
- [114] Ponnusami, V., Madhuram, R., Krithika, V., & Srivastava, S. N. (2008). Effects of process variables on ASGanalysis. *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 609-613.
- [115] Kalaycı, G. (2008). Polianilin/AktifKarbon Kompozit Maddesinin Sentez ve Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı, Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- [116] Choy, K.K.H., Mckay, G., Porter, J.F. (1999). Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon, *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 57-71.
- [117] İpek, İ. Y., Kabay, N., & Yüksel, M. (2013). Modeling of fixed bed column studies for removal of boron from geothermal water by selective chelating ion exchange resins. *Desalination*, 310, 151-157.
- [118] Chen, C., Kuang, Y., Zhu, S., Burgert, I., Keplinger, T., Gong, A., & Hu, L. (2020). Structure–property–function relationships of natural and engineered wood. *Nature Reviews Materials*, 5(9), 642-666.
- [119] Liu, L., Gao, Z. Y., Su, X. P., Chen, X., Jiang, L., & Yao, J. M. (2015). Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(3), 432-442.
- [120] Uğur, F. A. (2005). Kil minerallerinin radyoaktif maddeleri tutma özelliklerinin, kilin yapısına ve işlem koşullarına bağlılığının incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fizik Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi.
- [121] McKay, G. (1996). Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. CRC Press, Inc. Hong Kong, 40-43.
- [122] Abas, S.N.A., Ismail, M.H.S., Kamal, M.L. and Shamsul Izhar, S. (2013). Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent: A Review. *World Applied Sciences Journal*, 28, (1518–1530).
- [123] Mohan, D., Sarawat, A., Ok, Y.S. and Pittman, Jr.C.U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191–202.
- [124] Barrow, Gordon M. (1996). *Physical Chemistry*. McGraw-Hill, Inc., Boston.
- [125] Basuik, A. Viladimir. (2006). Adsorption of Biomolecules at Silica . *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2.edi., Ed. Somasundaran, P., (Volume-5), s.365, CRC Press, USA.

- [126] Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H. (2009). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 473-482.
- [127] Kayacan, S. (2007). Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, 84s, Ankara.
- [128] Karge, H. G. (2008). Weitkamp, J., Adsorption and Diffusion, (vol 7). Springer Science & Business Media. Edition, 318.
- [129] Faust, S. D., Aly, O. M. (1987). Adsorption Processes for Water Treatment. Butterworths Publishers, Boston, 1-3.
- [130] Erkut, E. (2008). Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [131] Özkan, T. (2003). Düşük maliyetli adsorbentlerle atıksulardan Cr(VI) giderimi, Yüksek Lisans tezi, Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- [132] Bilir, M. (2009). Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük ile Safranin ve Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- [133] Wang, S., Li, H. (2007). Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. *Dyes and Pigments* 72, 308-314.
- [134] Tasmakıran, A.F. (2010). Zirai yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [135] Demir, M. (2014). Deniz ve tatlı su makrofitleri üzerine etidyum bromür'ün adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [136] Bayrak, E.H. (2006), Adsorpsiyon ile Renk ve Ağır Metal Giderimi ve Biyolojik Yöntemler, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Çevre Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Semineri, Sivas.
- [137] Iftekhar, S., Srivastava, V., Ramasamy, D. L., Asif, M. B., Sillanpää, M. (2018). Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. *Chemosphere*, 204: 413430.
- [138] Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 309-314.
- [139] Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A. ve İzgi, B. (2003). Nikel (II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi. *Ekoloji çevre dergisi*, 46, 38-42.
- [140] Ünlü, N. (2004). Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- [141] Martins, A.C., Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin, K.C., Yamazaki, D.A., Bandoch, G.F. ve Almeida, V.C. (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260, 291-299.
- [142] Namasivayam, C. ve Kavitha, D. (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and pigments*, 54(1), 47-58.
- [143] Aksu, Z. ve Isoglu, I.A. (2006). Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 418-430.
- [144] Basibuyuk, M. ve Forster, C.F. (2003). An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38(9), 1311-1316.
- [145] Mahato, T.H., Prasad, G.K., Singh, B., Acharya, J., Srivastava, A.R. ve Vijayaraghavan, R. (2009). Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin. *Journal of hazardous materials*, 165(1-3), 928-932.
- [146] Öden, M. K. (2015). Renkli Atıksulardan Endüstriyel Atık Malzeme (Liç Atığı) Kullanılarak Adsorpsiyon Sisteminde Boya Giderimi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [147] Sönmezay, A. (2011). Mangan Oksit Minerali Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmit.
- [148] Freundlich, H.M.F. (1906). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470.
- [149] Asgari, M., Anisi, H., Mohammadi, H., Sadighi, S. (2014). Designing a commercial scale pressure swing adsorber for hydrogen purification. *Pet. Coal*, 56(5): 552–561, 2014.
- [150] Yıldız, N. (2002). Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Ankara, 5-29.
- [151] Acemioğlu, B. (2004). Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal* 106, 73-81.
- [152] Orbak, İ. (2009) Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi İstanbul.
- [153] Willis, T.P. (2009). *Sorbents: Properties, Materials and Applications*. Nova Science Publishers, Inc. New York, 52-104.
- [154] Wolkersdorfer, C. (2013). From Ground Water to Mine Water. Workshop on Mine Water Management and Remediation. Lappeenranta University of Technology, Conference. Finland. Mikkeli, 8-11.
- [155] Meng, Z., Liu, S., & Li, G. (2016). Adsorption capacity, adsorption potential and surface free energy of different structure high rank coals. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 146, 856-865.

- [156] Erdoğan, Y. (2005). Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [157] QiuHong, H., Zhiping, X., Qiao, S., Haghseresht, F., Wilson, M., Qing, G.L. (2007). A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 191–199.
- [158] Gönülşen, R., Yıldız, N., and Çalimli, A. (2003). Adsorption of Organic Compounds onto Single and Dual Organic Cations Organobentonites, *Adsorption Science and Technology*, 21 (2), 135-147.
- [159] Ruthven, D.M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons.
- [160] Altıntig, E., Balta, S., Balta, M., & Aydemir, Z. (2022). Methylene blue removal with ZnO coated montmorillonite: thermodynamic, kinetic, isotherm and artificial intelligence studies. *International Journal of Phytoremediation*, 24(8), 867-880.
- [161] Altıntig, E., Ates, A., Angin, D., Topal, Z., & Aydemir, Z. (2022). Kinetic, equilibrium, adsorption mechanisms of RBBR and MG dyes on chitosan-coated montmorillonite with an ecofriendly approach. *Chemical Engineering Research and Design*, 188, 287-300.
- [162] Tan, I.A.W., Hameed, B.H. ve Ahmad, A.L. (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon,” *Chemical Engineering Journal*, 127, 111-119.
- [163] Demarchi, C., Debrassi, A., Dluzewski, P., Scapinello, J. (2015). Adsorption of the dye Remazol Red 198 (RR198) by O-carboxymethylchitosan-N-lauryl/ $\gamma$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticles. *Arabian Journal of Chem.*
- [164] Azizian, S., Haerifar, M., Bashiri, H., “Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: equilibrium, kinetics and modeling”, *Chemical Engineering Journal*, **146**, 36–41, 2009.
- [165] Lee, H. C., Jeong, Y. G., Min, B. G., Lyoo. W. S., Lee, S. C. (2009). Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams. İçinde: *Fibers and Polymers*. Vol. 10, Springer, Berlin, 10(5) 636-642.
- [166] Rajendran, A.B., Manivannan, G., Jothivenkatachalam, K. ve Karthikeyan, S. (2015). Characterization studies of activated carbon from low cost agricultural waste: *Leucaena leucocephala* seed shell. *Rasayan Journal of Chemistry*, 8(3), 330-338.
- [167] Mopoung, S., Moonsri, P., Palas, W. ve Khumpai, S. (2015). Characterization and properties of activated carbon prepared from tamarind seeds by KOH activation for Fe(III) adsorption from aqueous solution. *Hindawi Publishing Corporation The Scientific World Journal*, 9.
- [168] Köseoğlu, E. ve Akmil Başar, C. (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(3), 811-818.

- [169] Gündoğdu, A. (2010). Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi (Doktora Tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [170] Özdemir, I. (2013). Şarap endüstrisi artığı üzüm saplarından aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [171] Wang, G., Yang, L., Jiang, L., Shi, M., Wei, Z., Zhong, W., Li, S., Cui, J., Wei, W. (2016). Simple combination of humic acid with biogenic hydroxyapatite achieved highly efficient removal of methylene blue from aqueous solution. RSC Adv. 6(72), 66888-67897.
- [172] Hadoun, H., Sadaoui, Z., Souami, N., Sahel, D., Toumert I. (2013). Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation. Appl Surf Sci 280:1-7.
- [173] Giri, S.K, Das, N.N, Pradhan G.C. (2011). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. Colloid Surf Physicochem Eng Asp. 389: 43–49.
- [174] Wannahari, R., Sannasi, P., Nordin, M.F.M., Mukhtar H. (2018). Sugarcane bagasse-derived nano-magnetic adsorbent composite (SCB-NMAC) for removal of Cu<sup>+2</sup> from aqueous solution. ARPN J Eng Appl Sci. 13 (1): 1–9.
- [175] Pandey, S., Son, N., Kang, M. (2022). Synergistic sorption performance of karaya gum crosslink poly (acrylamide-co-acrylonitrile) @ metal nanoparticle for organic pollutants. Int J Biol Macromol. 210:300-314.
- [176] Altintig, E., Kabadayi O., Bozdog D., Altundag, S., Altundag, H. (2022). Artificial neural network mathematical modeling of methyl violet removal with chitosan-coated clinoptilolite. Desalination Water Treat. 250:252-265.
- [177] Cao, C., Xiao, L., Chen, C., Shi, X., Cao, Q., Gao, L. (2014). In situ preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanoparticles via a novel reduction-precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye. Powder Technol. 260: 90–97.
- [178] Mahmoodi, NM. (2013). Synthesis of Amine-Functionalized Magnetic Ferrite Nanoparticle and Its Dye Removal Ability. J Environ Eng. 139:1382-1390.
- [179] Jawad, A.H., Saber, S.E.M., Abdulhameed, A.S., Reghioua, A., AlOthman, Z.A., Wilson, L.D. (2022). Mesoporous activated carbon from mangosteen (*Garcinia mangostana*) peels by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> assisted microwave: Optimization, characterization, and adsorption mechanism for methylene blue dye removal. Diam Relat Mater. 129:109389.
- [180] Kheradmand, A., Negarestani, M., Mollahosseini, A., Shayesteh, H., Farimaniraad, H. (2022). Low-cost treated lignocellulosic biomass waste supported with FeCl<sub>3</sub>/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> for water decolorization. Sci Rep. 12:16442.
- [181] Foroutana, R., Mohammadi, R., Razeghib, J., Ramavandi, B. (2019). Performance of algal activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite for cationic dyes removal from aqueous solutions. Algal Research. 40:101509.

- [182] Diaz, T.J., Nevskaja, D.M., Jerez, A. (2013). Study of chemical activation process of lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Microporous Mesoporous Mater* 60: 173–181.
- [183] Jawad, A.H. (2018)(a). Carbonization of rubber (*Hevea brasiliensis*) seed shell by one-step liquid phase activation with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for methylene blue adsorption. *Desalin Water Treat.* 129:279-288.
- [184] Jawad, A.H., Mallah, S.H, Mastuli, M.S. (2018) (b). Adsorption behavior of methylene blue on acid-treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf. *Desalin Water Treat.* 124:297-307.
- [185] Lee, D., Cohen, R.E., Rubner, M.F. (2007). Heterostructured Magnetic Nanotubes, *Langmuir* 23, 123–129.
- [186] Jawad, A.H., Abdulhameed, A.S., Reghioia, A., Yaseen, Z.M. (2020). Zwitterion composite chitosan-epichlorohydrin/zeolite for adsorption of methylene blue and reactive red 120 dyes. *Int J Biol Macromol* 163:756–765.
- [187] Yousef, T.A., Sahu, U.K., Jawad, A.H., Malek, N.N.A., Al Duaij O.K., Alothman, Z.A. (2022). Fruit peel- based mesoporous activated carbon via microwave assisted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation: Box Behnken design and desirability function for methylene blue dye adsorption. *Int JPhytoremediation*. 1-12. <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2137102>
- [188] Mahmoodi, N.M. (2014). Synthesis of core-shell magnetic adsorbent nanoparticle and selectivity analysis for binary system dye removal. *J Ind Eng Chem.* 20:2050-258.
- [189] Abdulhameed, A.S., Jawad A.H., Kashi, E., Radzun, K.A., Alothman, Z.A., Wilson, L.D. (2022). Insight into adsorption mechanism, modeling, and desirability function of crystal violet and methylene blue dyes by microalgae: Box-Behnken design application. *Algal Res.* 67:102864.
- [190] Rauf, M.A., Owais, M., Rajpoot, R., Ahmad, F., Khan, N., Zubair, S. (2017). *RSC Adv.* 7, 36361.
- [191] Mechichi, T., Mhiri, N., Sayadi, S. (2006). Remazol Brilliant Blue R decolourization by the laccase from *Trametes trogii*. *Chemosphere*, 64: 998-1005.
- [192] Tsai, T., Lai, C. W. and Su, T. Y. (2006). Adsorption of Bisphenol-A from Aqueous Solution onto Minerals and Carbon Adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 1–3, 169-175.
- [193] Alakhras, F., Ouachtak, H., Alhajria, E., Rehman, R., Al-Mazaidehd. G., Anastopoulouse, I., Lima, E.C. (2022). Adsorptive Removal of Cationic Rhodamine B Dye from Aqueous Solutions Using Chitosan-Derived Schiff Base. *Sep Sci Technol.* 57(4):542-554.
- [194] Razali, N.S., Abdulhameed, A.S., Jawad, A.H., ALothman, Z.A., Yousef, T.A., Al-Duaij, O.K., Alsaiari, N.S. (2022). High-Surface-Area-Activated Carbon Derived from Mango Peels and Seeds Wastes via Microwave-Induced ZnCl<sub>2</sub> Activation for Adsorption of Methylene Blue Dye Molecules: Statistical Optimization and Mechanism. *Molecules* 27: 6947. <https://doi.org/10.3390/molecules27206947>.

- [195] Sharafi, K., Mansouri, A.M., Zinatizadeh, A.A., Pirsaeheb, M. (2015). Adsorptive removal of methylene blue from aqueous silutions by pumice powder: Process modelling and kinetic evaluation. *Environ Eng Manag J.* 14(5):1067-1078.
- [196] Dinh, V., Huynh, T.D.T., Le, H.M., Nguyen, V., Dao, V., Hung, N.Q., Tuyen, L.A., Lee, S., Yi, J., Duy, T., Nguyen, Tan, L.V. (2019). Insight into the adsorption mechanisms of methylene blue and chromium (III) from aqueous solution onto pomelo fruit peel. *RSC Adv.* 9:25847.





## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Zeynep AYDEMİR

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans** : 2020, Sakarya Üniversitesi , Kimya, Anorganik Kimya

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2022- Halen Milli Eğitim Bakanlığında Kimya Öğretmeni Olarak Çalışmakta

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Altıntig, E., Över Özcelik, T., Aydemir, Z., Bozdog, D., Kilic, E. & Yılmaz Yalçınar, A. (2023- 17 Mart). Modeling of methylene blue removal on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified activated carbon with artificial neural network (ANN). International Journal of Phytoremediation. ıdo: 10.1080/15226514.2023.2188424, Sakarya, Turkey.

### DİĞER ESERLER: